

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel ZANNE

PREMIÈRE THÈSE :

**Contribution à l'étude de quelques systèmes $AMO_{2,50} - AMO_{3-x}$
A = Ba, Sr, Ca, - M = Fe, Co, Ni**

DEUXIÈME THÈSE :

Les phosphates et Arséniates Ferroélectriques

Soutenues publiquement le 27 Mai 1972 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. J. AUBRY,	Président
A. HADNI,	} Examinateurs
C. GLÉITZER,	
E. F. LEWY-BERTAUT,	Invité

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel ZANNE

PREMIÈRE THÈSE :

Contribution à l'étude de quelques systèmes $AMO_{2,50} - AMO_{3-x}$

A = Ba, Sr, Ca, - M = Fe, Co, Ni

DEUXIÈME THÈSE :

Les phosphates et Arséniates Ferroélectriques

Soutenues publiquement le 27 Mai 1972 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. J. AUBRY,	Président
A. HADNI,	} Examineurs
C. GLEITZER,	
E. F. LEWY-BERTAUT,	Invité

THÈSES

présentées à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

MICHEL ZANNE



1972

Contribution à l'étude de quelques systèmes $AMn^{2+} - AMO_2$

A - 84 24 24 - M - 14, Ca, Ni

1972

Les réactions et les équilibres

de la réaction $2Fe^{2+} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + H_2$

1972
1972
1972
1972
1972

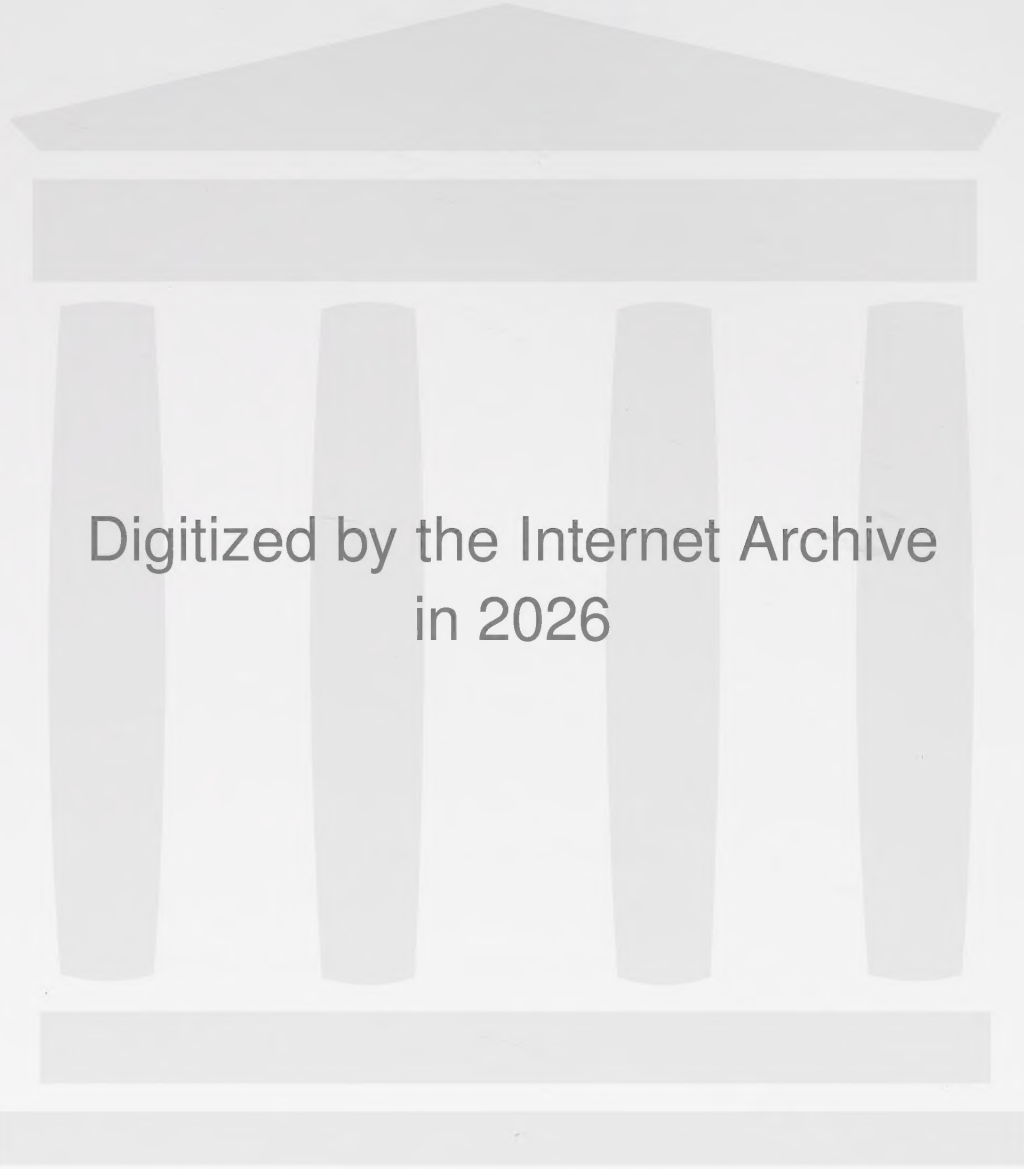
A Monsieur le Doyen J. AUBRY

Hommage respectueux et reconnaissant

A Monsieur Ch. GLEITZER

Maître de Recherches au C. N. R. S.

Témoignage de profonde gratitude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0014

A ma femme

A Sophie

A mes parents

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage d'affection

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale de Monsieur le Doyen J. AUBRY. Nous sommes heureux d'assurer notre Maître de notre profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner, et l'aide bienveillante qu'il nous a apportée tout au long de cette étude.

Que Monsieur Ch. GLEITZER, Maître de Recherche au C. N. R. S., qui a dirigé ce travail trouve ici l'expression de notre vive reconnaissance pour la générosité et la bienveillance avec lesquelles il nous a prodigué ses conseils.

Nous sommes heureux d'adresser nos plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur E.F. LEVY-BERTAUT de l'UNIVERSITE de GRENOBLE, Directeur Scientifique au C. N. R. S., pour la sollicitude qu'il nous a témoignée lors de nos passages dans son laboratoire et pour l'amabilité avec laquelle il a accepté de faire partie de notre Jury.

Nous assurons Monsieur le Professeur HADNI de notre vive gratitude pour l'amabilité avec laquelle il nous a accueilli dans son laboratoire, et pour nous avoir fourni le sujet de thèse complémentaire.

Nos remerciements vont également à Messieurs DO DINH CHIEU et CHEVALLIER de l'UNIVERSITE de GRENOBLE pour leur précieuse collaboration en ce qui concerne la diffraction neutronique et la spectroscopie Mossbauer.

Nous remercions de même les chercheurs du laboratoire du Professeur HADNI pour leur aide dans la réalisation des mesures diélectriques, et des spectres dans l'infra-rouge lointain.

Nous exprimons toute notre gratitude à Messieurs F. JEANNOT, Ingénieur C. N. R. S., et O. EVRARD, Maître-Assistant à l'UNIVERSITE de NANCY I, pour l'aide efficace et les judicieux conseils qu'ils nous ont toujours prodigués.

Nous ne saurions oublier nos camarades de laboratoire qui, par leur esprit d'entraide amicale, ont grandement facilité notre travail.

Nous remercions enfin pour l'aide efficace qu'ils nous ont apportée les collaborateurs techniques et le secrétariat du laboratoire ainsi que le service de reproduction de l'UNIVERSITE de NANCY I qui a participé à l'impression du présent mémoire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - GENERALITES	2
1.1 - Préparation des différents réactifs	2
1.2 - Dosage du degré d'oxydation du métal de transition	4
1.3 - Appareillage	6
1.3.1. - Préparation des échantillons	6
1.3.2 - Mesures électriques	7
1.3.3 - Mesures magnétiques	8
CHAPITRE II - ETUDE DU SYSTEME $\text{BaFeO}_{2,50}$ - BaFeO_{3-x}	10
2.1 - Bibliographie	10
2.2 - Préparation de BaFeO_{3-x}	13
2.3 - Diagrammes de phases	14
2.4 - Etude cristallographique des différentes phases	18
2.5 - Etude de la non-stoechiométrie	26
2.6 - Etude des propriétés électriques	28
2.7 - Propriétés magnétiques	35
2.8 - Diffraction des neutrons	41
2.9 - Spectroscopie Mössbauer	42
CHAPITRE III - ETUDE DU SYSTEME $\text{SrFeO}_{2,50}$ - SrFeO_3	45
3.1 - Travaux antérieurs	45
3.2 - Préparation et diagramme de phases	47
3.3 - Propriétés électriques	48
3.4 - Propriétés magnétiques	50

CHAPITRE IV - ETUDE DES SYSTEMES $A_{(1-y)}Sr_yFe_{(1-z)}M_zO_{3-x}$ AVEC A=Ca ou Ba M=Al, Ga, In	53
4.1 - Bibliographie	53
4.2 - Système $Ba_{1-y}Sr_yFeO_{3-x}$	53
4.2.1 - Préparation des échantillons	53
4.2.2 - Diagramme de phases	54
4.2.3 - Propriétés électriques	56
4.2.4 - Propriétés magnétiques	60
Conclusions	62
4.3 - Système $Ca_{(1-y)}Sr_yFeO_{3-x}$	63
4.4 - Systèmes $Ba_{(1-y)}Sr_yFe_{(1-z)}M_zO_{3-x}$ avec $M=Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$	64
4.4.1 - Diagrammes de phases	64
4.4.2 - Constantes diélectriques	65
4.4.3 - Propriétés magnétiques	66
CHAPITRE V - ETUDE DU SYSTEME $BaCoO_2-BaCoO_{3-\lambda}$	68
5.1 - Travaux antérieurs	68
5.2 - Diagramme de phases	69
5.3 - Etude des propriétés électriques	80
5.4 - Propriétés magnétiques	82
Conclusion	84
CONCLUSION	85
ANNEXE I - ETUDE DU SYSTEME $Ba(Fe_{1-y}Co_y)O_{3-\lambda}$	89
ANNEXE II - ETUDE DU SYSTEME $BaNiO_2-BaNiO_{3-x}$	91

BIBLIOGRAPHIE

FIGURES

INTRODUCTION

Les degrés d'oxydation élevés des métaux de la triade du fer sont connus depuis longtemps puisque FREMY en 1841 signale déjà l'existence de BaFeO_4 , puis MOSER et BORCK réalisent en 1909 la première étude des composés de degré d'oxydation 4.

Il est admis actuellement que les composés AMO_3 avec $\text{A}=\text{Ba}$, Sr ou Ca et $\text{M}=\text{Fe}$, Co , Ni sont fortement non stoechiométriques, les différentes phases obtenues et leurs propriétés dépendant essentiellement de l'écart à la stoechiométrie.

Les résultats des auteurs précédents étant limités et souvent contradictoires nous reprenons l'étude de ces différents systèmes. Nous nous attachons plus particulièrement à déterminer l'influence de la non-stoechiométrie et des conditions expérimentales sur l'allure des diagrammes de phases. Les différentes structures rencontrées sont étudiées à l'aide des rayons X et pour certaines par microdiffraction électronique et diffraction des neutrons.

Tous les composés préparés contiennent le même métal de transition sous plusieurs degrés d'oxydation : ils doivent donc présenter des propriétés physiques particulières dont l'intérêt est lié aux applications potentielles. Les études antérieures étant souvent ponctuelles nous examinons d'une manière systématique la variation des propriétés physiques en fonction de l'écart à la stoechiométrie. Cette étude porte essentiellement sur les propriétés électriques (conductivité, thermoelectricité, constante diélectrique) et sur les propriétés magnétiques.

CHAPITRE I - GENERALITES

1.1 - Préparation des différents réactifs

1.1.1 - Oxyde de fer III : Fe_2O_3

Il est préparé par oxydation d'oxalate ferreux obtenu par action d'une solution d'oxalate d'ammonium sur une solution légèrement acide de sel de Mohr. Le produit le plus réactif est obtenu par calcination à 300° dans un courant d'oxygène.

1.1.2 - Oxyde double de fer III et de baryum : $Ba_2Fe_2O_5$

Deux méthodes ont été employées.

1.1.2.1 - Un mélange de carbonate de baryum et d'oxyde de fer III avec un rapport Ba/Fe = 1 est calciné au four à moufle à 1200° . Le produit obtenu de couleur noire contient du fer tétravalent. Il est ensuite réduit à 850° à la pression de 1 Atm par un mélange oxydo-réducteur avec un rapport H_2/H_2O inférieur à 50 %. L'oxyde brun ainsi préparé a sensiblement la formule $Ba_2Fe_2O_5$ mais il est hétérogène : il comporte de fines particules magnétiques sans doute constituées par $BaFe_{12}O_{19}$, ce qui le rend impropre aux mesures magnétiques : d'où la nécessité d'une 2ème méthode.

1.1.2.2 - Le ferrite exempt de particules magnétiques est préparé par calcination oxydante du mélange des formiates de fer et de baryum. Des quantités connues de fer métallique et de carbonate de baryum sont attaquées par une solution aqueuse d'acide formique. La solution obtenue est mise à évaporer lentement sur une plaque chauffante. Les formiates cristallisés sont ensuite

calcinés à 300° au four à moufle. On obtient un mélange réactif, qui est alors calciné à 1050° ou 1200° selon le cas.

1.1.3 - Oxydes mixtes de formule générale (Ba, Sr)(Fe, M) O_{3-x}

1.1.3.1 - Sr₂Fe₂O₅

La méthode utilisée est celle décrite au § 1.1.2.2.

1.1.3.2 - (Ba, Sr)(Fe, M) O_{3-x}

Le procédé est le même que précédemment mais le cation Mⁿ⁺ est introduit sous forme d'oxyde non soluble dans l'acide formique dilué (Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃). On laisse bouillir la solution afin de former une suspension de l'oxyde insoluble.

1.1.4 - BaCoO_x

Deux méthodes ont donné des résultats identiques.

1.1.4.1 - Un mélange aussi intime que possible de BaO₂ + Co₃O₄ avec un rapport Ba/Co = 1 est chauffé à 900° sous une pression d'oxygène de 100 bars. Le produit obtenu est noir et contient du cobalt tétravalent.

1.1.4.2 - Des quantités connues de BaCO₃ et de Co(NO₃)₂ · 6 H₂O sont acidifiées avec de l'acide formique. En chauffant légèrement la réaction de réduction des ions nitrates par l'acide formique démarre rapidement et peut devenir très vive, donnant une solution de formiate de cobalt et de baryum. On pratique alors comme pour Ba₂Fe₂O₅ (§ 1.1.2.2).

1.1.5 - BaNiO_x

Les mêmes méthodes que pour BaCoO_x conviennent.

1.2 - Dosage du degré d'oxydation du métal de transition

1.2.1 - *Dosage du fer tétravalent*

Trois méthodes différentes sont utilisées.

1.2.1.1 - Méthode à l'acide chlorhydrique

Elle a été décrite par WARD et STRUTHERS (1). Le composé à doser est attaqué par une solution d'acide chlorhydrique N en atmosphère inerte. Le chlore formé est entraîné dans un récipient contenant une solution légèrement acide d'iodure de potassium. L'iode libéré est dosé par $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ N/10. Des expériences préliminaires ont montré qu'il était préférable d'utiliser HCl 12 N surtout pour les faibles quantités d'oxydants. La précision est alors de l'ordre de 2 %. Le fer total est dosé par la méthode classique au bichromate de potassium.

1.2.1.2 - Dosage par le chlorure titaneux

Le chlorure de titane III en solution chlorhydrique réduit quantitativement le fer trivalent à l'état de fer bivalent. Cette réaction peut être appliquée au dosage du fer tétravalent.

La poudre à analyser est attaquée par une quantité de chlorure titaneux en excès en atmosphère inerte (CO_2). L'excès de réducteur est alors dosé par du bichromate de potassium en utilisant l'acide arséniotungstique comme indicateur. Le virage s'effectue du bleu à l'incolore. La détermination du fer contenu dans la solution s'effectue par la méthode classique. La précision est comprise entre 1 et 2 %.

1.2.1.3 - Dosage direct de l'oxygène actif

La poudre à analyser est attaquée à chaud par une solution aqueuse 1/1 d'acide perchlorique. L'oxygène libéré est entraîné par un courant d'azote désoxygéné par passage sur un four à cuivre et une colonne contenant des copeaux de cuivre hu-

modifiées par une solution d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium. Le mélange O_2-N_2 traverse ensuite une colonne identique à la précédente. Les ions cuivreux formés par action de O_2 sont complexés par l'ammoniaque. La solution d'ions cuivreux est alors récupérée. Au contact de l'air ces ions s'oxydent immédiatement pour donner $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Après avoir chassé l'ammoniaque par ébullition on dose le cuivre à chaud par l'E.D.T.A. en milieu tampon pH=5 en présence de P.A.N. comme indicateur. Ce dosage a été mis au point au laboratoire par J.M. LECUIRE et G. DEMOISSON (20). Le fer se trouvant dans la solution de départ est déterminé par la méthode classique.

1.2.1.4 - Comparaison des différentes méthodes

Pour les composés $BaFeO_{3-x}$ les trois méthodes ont donné des résultats identiques même pour les produits les plus oxydés, ce qui n'est pas le cas d'autres composés alcalins ou alcalino-terreux contenant du fer tétravalent (21) (22). Il n'y a donc pas libération d'oxygène lors de l'attaque de $BaFeO_{3-x}$ par la solution d'HCl.

1.2.2 - Détermination du degré d'oxydation du cobalt

Nous avons utilisé la méthode à l'acide chlorhydrique. Le cobalt total est déterminé par action oxydante des ions Ce^{4+} en milieu acide faible, en présence de chlorhydrate d'orthophénantroline comme agent complexant, avec quelques gouttes d'orthophénantroline ferreuse comme indicateur (30). Le virage s'effectue du rouge au bleu.

1.2.3 - Détermination du degré d'oxydation du nickel

La méthode utilisée est la même que précédemment. Le nickel total est déterminé par complexométrie. Un excès d'EDTA est ajouté à la solution à doser en milieu tampon pH=5. Cet excès

est dosé par action à chaud (60° environ) d'une solution de $(\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$. Plusieurs allers et retours sont effectués. L'indicateur utilisé est le P.A.N. qui est vert en présence d'EDTA et violet en présence de $(\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+})$.

1.3 - Appareillage utilisé

1.3.1 - *Préparation des échantillons*

1.3.1.1 - Synthèse sous pression d'oxygène

L'appareil utilisé est celui de la figure 1. L'oxygène est desséché par stockage pendant plusieurs jours sur P_2O_5 et chaux sodée. En effet l'humidité gêne considérablement la formation des composés les plus oxydés. Le métal utilisé pour réaliser l'autoclave laboratoire est un acier spécial "Sirius 3" fabriqué par la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire. Il a permis d'opérer à des températures de 910° avec des pressions d'oxygène de 200 bars. Il est possible de travailler à des températures plus élevées (1050°) mais il faut se maintenir à des pressions plus faibles pour éviter un fluage trop rapide.

1.3.1.2 - Obtention de pressions d'oxygène ≤ 1 bar

Pour réaliser des pressions comprises entre 1 Atm et 10^{-3} Atm deux types d'appareil sont employés.

- a) un montage "dynamique" utilisant un courant d'oxygène dilué dans de l'azote
- b) un montage "statique" à l'aide d'un appareil muni d'un manomètre.

Pour des pressions inférieures à 10^{-10} Atm des mélanges gazeux oxydoréducteurs $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ sont employés.

1.3.2 - Mesures électriques

Deux méthodes ont donné des résultats similaires pour les énergies d'activation mais sensiblement différents pour les conductivités.

1.3.2.1 - Méthode des 4 pointes alignées

Elle a été décrite par LAPLUME (52). L'appareil est celui de la figure 2 l'ensemble étant placé dans un four vertical. Un tel montage ne permet pas de faire les mesures de conductivité et de pouvoir thermoélectrique simultanément.

1.3.2.2 - Méthode par chute de tension

Le montage est celui de la figure 3. L'échantillon à étudier est placé entre les pièces A et B dont la partie supérieure est mobile. Le contact s'effectue grâce à deux petits cylindres en argent sur lesquels sont brasés les fils d'arrivée de courant et les thermocouples. L'ensemble est placé dans un four vertical. L'élément chauffant C relié à un autotransformateur permet de créer un gradient de température variable entre les deux extrémités du barreau.

Lors de l'étude de la variation de la conductivité en fonction de la température, le barreau est placé en série avec une batterie, délivrant une tension constante, et une boîte de résistance. La variation de tension aux bornes des boîtes de résistance est enregistrée.

Pour l'étude du pouvoir thermoélectrique les extrémités du barreau sont reliées directement à un enregistreur potentiométrique TACUSSEL à haute impédance d'entrée ($10^8 \Omega$).

1.3.2.3 - Préparation des échantillons

Les barreaux frittés utilisés sont préparés de la manière suivante :

- la poudre est comprimée sous une pression de 5 tonnes/cm² à la température ambiante sous forme d'un parallélépipède de 2 cm de long ;
- l'échantillon est alors recuit dans des conditions identiques à celles de préparation ;
- les petites faces du barreau sont argentées à l'aide d'une peinture à l'argent. On laisse ensuite 2 h à l'étuve afin d'évaporer la majeure partie du solvant. L'évaporation est poursuivie par maintien pendant 24 h sous vide primaire.

1.3.3 - Mesures magnétiques

1.3.3.1 - Dispositif expérimental

La méthode est celle de FARADAY. Le montage est celui de la figure 4. A l'extrémité du bras de fléau de la balance Uguine Eyraud (a) se trouve le dispositif de pesée (b) constitué de la manière suivante : au sommet une tige métallique rigide puis une chaînette supportant une tige en verre avec le porte échantillon (c). L'ensemble du système de pesée se trouve dans un tube de verre dans lequel on peut faire le vide. La base de ce dispositif est formée par un tube à double enveloppe (d) fermé à sa partie inférieure par un rodage métallique traversé par un thermocouple à l'aide d'un passage étanche. Dans l'espace entre les deux enveloppes est placé le mélange réfrigérant pour les mesures à basse température. Ce montage peut être remplacé par un four bobiné à l'intérieur d'un tube en silice pour les mesures au-dessus de l'ambiante. La variation de la force qui s'exerce sur l'échantillon est directement enregistrée en fonction de la température à l'aide d'un enregistreur X.Y. L'électroaimant utilisé est un appareil BRUCKER ayant une stabilité de 10⁻⁶.

1.3.3.2 - Etalonnage de l'appareil

Il a été réalisé à l'aide de plusieurs substances connues : $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{CuSO}_4, 5 \text{ H}_2\text{O}$; MnO ; $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$. La précision trouvée est de l'ordre de 2 %. En outre la topographie du champ est déterminée à l'aide d'un fluxmètre.

1.3.3.3 - Conduite d'une mesure

Les expériences sont réalisées sous une pression de 0,2 Atm d'Hélium, ce qui permet de bons échanges thermiques tout en minimisant les erreurs dues à la poussée d'Archimède à basse température.

Pour les mesures effectuées au-dessous de la température ambiante, un refroidissement est obtenu en ajoutant de la carboglace en quantité croissante à de l'alcool absolu jusqu'à stabilisation de la température, puis de l'air liquide. Grâce à un calorifugeage du tube par de la laine de quartz et aux deux paliers de température fournis par la fusion de l'alcool et l'évaporation de la carboglace, la vitesse de réchauffement jusqu'à la température ambiante est pratiquement constante (d'environ $2^\circ/\text{mn}$). La variation de force est enregistrée au cours du réchauffement.

CHAPITRE II - ETUDE DU SYSTEME $\text{BaFeO}_{2,50}$ - BaFeO_{3-x}

2.1 - Bibliographie

2.1.1 - *Préparation*

Les méthodes utilisées pour préparer BaFeO_{3-x} sont peu nombreuses. SCHOLDER (4, 5, 6, 7, 8) travaillait soit par voie humide (décomposition de BaFeO_4 ou oxydation de $\text{Ba}_3 \left[\text{Fe}(\text{OH})_6 \right]_2$, soit à l'état solide en oxydant vers 800° - 900° des mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaCO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaO}$, $\text{BaFe}_2\text{O}_4 + \text{BaO}$. GUSHEE (9) réalisa l'oxydation d'un mélange $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ auquel après dosage il donne la formule $\text{BaFeO}_{2,74}$. Les auteurs suivants (10, 11, 12, 13) ne reprirent que l'oxydation à la pression atmosphérique ou sous pression d'oxygène du mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{BaCO}_3$ préalablement calciné à 1300° . GALLAGHER (14) a mis en évidence la formation de $\text{BaFeO}_{2,80}$ lors de la décomposition de $\text{Ba}_3 \left[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ à des températures comprises entre 300° et 800° .

2.1.2 - *Diagramme de phases*

Les données sur cette question sont nombreuses et bien souvent contradictoires.

- ERCHAK, FRANKUCHEN et WARD (15) attribuent à $\text{BaFeO}_{2,62}$ une structure cubique avec $a = 8,05 \text{ \AA}$. La maille élémentaire serait formée de 8 mailles perovskites avec des lacunes anioniques distribuées régulièrement.

- MALINOFSKY et KEDESZY mettent en évidence deux variétés cristallines de BaFeO_{3-x} qui seraient isomorphes de BaTiO_3 : une forme hexagonale obtenue à température élevée avec $a = 5,68 \text{ \AA}$

$$c = 13,86 \text{ \AA} \quad c/a = 2,44$$

et contenant deux sites de fer, une forme basse température obtenue par chauffage à 1275° puis refroidissement lent dans l'oxygène

$$a = 3,98 \text{ \AA}$$

$$c = 4,01 \text{ \AA} \quad c/a = 1,01$$

- GUSHEE, KATZ et WARD (9) attribuent une structure hexagonale à $\text{BaFeO}_{2,74}$ avec $a = 5,76 \text{ \AA}$ $c = 13,9 \text{ \AA}$.

- S.W. DERBYSHIRE et ses collaborateurs pensent avoir préparé BaFeO_3 stoechiométrique en calcinant à 700° un oxalate de baryum et de fer tétrahydraté dans lequel le rapport Ba/Fe est de 1,5. La structure trouvée est perovskite avec $a = 4,02 \text{ \AA}$ (17).

- VAN HOOK (10) en travaillant sous des pressions d'oxygène variables met en évidence 2 phases.

Pour des températures $> 915^\circ$: forme haute température non identifiée.

Pour des températures $< 915^\circ$: forme basse température, hexagonale qui existerait depuis $\text{BaFeO}_{2,92}$ jusqu'à $\text{BaFeO}_{2,47}$.

- MAC CHESNEY (11, 12) trouve une phase hexagonale jusqu'à $\text{BaFeO}_{2,80}$ en travaillant à l'air à partir d'un produit calciné à 1300° . Lorsque la concentration en Fe^{4+} est inférieure à 60 %, le ferrite $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ apparaît. Si la synthèse est faite sous pression il apparaît dans le diagramme de rayons X de nouvelles raies que l'auteur attribue à un composé de formule $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$.

- MORI (13) annonce 6 formes cristallines possibles parmi lesquelles la phase hexagonale signalée par les auteurs précédents.

- NEGAS trouve entre 960° et 1050° une phase de type pervoskite (18) Le diagramme de RX ressemble à une perovskite tétragonale mais il

est plus diffus et comporte des raies supplémentaires.

2.1.3 - Propriétés électriques

La seule étude antérieure est celle de MAC CHESNEY (11) sur $\text{BaFeO}_{2,96}$ fritté. C'est un semi conducteur de type n dont l'énergie d'activation au-dessus de 162°K est de l'ordre de 0,4 eV et le coefficient Seebeck de $75 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ à 25° . La résistivité est de $4 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$.

2.1.4 - Propriétés magnétiques

MAC CHESNEY montre que $\text{BaFeO}_{2,96}$ présente des propriétés magnétiques inhabituelles caractérisées par un brusque changement de susceptibilité à 164°K ; au-dessus de cette température le composé serait ferrimagnétique avec une température de Curie de 180°K . A basse température le composé deviendrait antiferromagnétique. L'auteur met en évidence l'existence d'une température critique de 410° au-dessus de laquelle l'ordre ferrimagnétique est détruit. D'autre part une diminution du degré d'oxydation moyen du fer s'accompagne d'une diminution de la température de transition.

MORI (19) étudie les propriétés des différentes phases mises en évidence. La phase hexagonale la plus oxydée est ferromagnétique au-dessus de la température de transition, mais elle tend à devenir antiferromagnétique lorsque la concentration en fer trivalent augmente. Un certain nombre d'ions Fe^{3+} et Fe^{4+} doit se trouver dans un état de bas spin à cause du fort champ cristallin uniaxe créé par les lacunes d'oxygène.

2.1.5 - Spectroscopie Mossbauer

La seule étude antérieure est celle de Gallagher et MAC CHESNEY (12) qui étudient 4 compositions différentes.

- $\text{BaFeO}_{2,50}$ présente le même spectre que $\text{SrFeO}_{2,50}$ dans lequel il existe un nombre égal de sites tétraédriques et octaédriques de fer.
- $\text{BaFeO}_{2,95}$ a un déplacement isomérique de $-0,29 \text{ mm/s}$ pour Fe^{4+} et $+0,24 \text{ mm/s}$ pour Fe^{3+} . Les spectres des deux sites de fer (octaédres isolés et octaédres accolés) sont peu différents.
- $\text{BaFeO}_{2,84}$ bien que monphasé aux RX présente dans le fond continu du spectre une indication pour une seconde phase magnétiquement ordonnée.
- $\text{BaFeO}_{2,74}$ est biphasé. Les paramètres de la brownmillerite n'étant pas modifiés, elle ne doit pas contenir de Fe^{4+} .

2.2 - Préparation de BaFeO_3

Afin de déterminer les conditions les plus favorables à l'obtention de BaFeO_3 différentes méthodes ont été expérimentées.

- Oxydation d'un mélange $2 \text{ BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ sous un courant d'oxygène à des températures variables
- Oxydation de $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ soit à la pression atmosphérique, soit sous des pressions d'oxygène allant jusqu'à 200 bars
- Mise en équilibre d'un produit préalablement oxydé sous un courant d'oxygène à des températures de plus en plus basses.

Les résultats sont ceux de la figure 5. Les composés les plus oxydés sont obtenus pour des températures de 900° et sous pression d'oxygène. Cependant comme tous les auteurs précédents nous n'avons pas obtenu le composé stoechiométrique BaFeO_3 puisque la concentration en Fe^{4+} la plus élevée a été de 85 %. D'autre part, pour une pression d'oxygène de 1 Atm il se produit une diminution brutale du degré d'oxydation moyen du fer pour une température de l'ordre de 950° .

BaFeO_3 est donc un composé fortement non stoechiométrique se décomposant vers 950° .

2.3 - Etude du diagramme de phases

L'étude bibliographique montre de nombreuses divergences en ce qui concerne cette question. Nous l'avons reprise en essayant de déterminer plus systématiquement l'influence de la non stoechiométrie sur le diagramme de phases et en précisant le rôle du mode opératoire sur l'allure même du diagramme.

2.3.1 - *Stabilité thermique de BaFeO_{3-x}*

Un réseau d'isothermes donnant pour différentes températures la concentration en Fe^{4+} en fonction de la pression d'oxygène est tracé en utilisant la méthode dynamique. Le composé de départ est toujours un échantillon préalablement oxydé à 600° sous une pression d'oxygène de 100 bars contenant environ 75 % de Fe^{4+} . Les résultats sont ceux de la figure 6. Les courbes présentent deux cassures qui peuvent correspondre à l'apparition de nouvelles phases comme nous le verrons ultérieurement. Ces courbes n'ont pu être utilisées pour calculer des données thermodynamiques de BaFeO_{3-x} les réactions n'étant pas exactement réversibles.

2.3.2 - *Diagrammes de phases*

2.3.2.1 - A 900°

Nous avons étudié, en fonction de l'écart à la stoechiométrie, l'influence, d'une part du produit de départ, d'autre part des conditions expérimentales sur le diagramme de phases. Pour cela les réactions suivantes sont réalisées (fig. 7 bis).

a) Le produit de départ est obtenu par calcination à 1050° à l'air du mélange $2 \text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ préparé à partir des formiates. Il subit alors les traitements suivants :

- oxydation en dynamique à 900° sous des pressions d'oxygène comprises entre 0 et 1 Atm (diagramme a - fig. 7)
- oxydation préalable à 620° et 90 Atm puis décomposition sous des pressions d'oxygène inférieures à 1 Atm
 - soit par la méthode dynamique (diagramme b₁ - fig. 7)
 - soit par la méthode statique (diagramme b₂ - fig. 7)
- oxydation à 900° et 90 Atm puis décomposition sous des pressions d'oxygène variables par la méthode dynamique (diagramme c - fig. 7).

b) Le produit de départ est le résultat de la calcination à 1200° à l'air du mélange $2 \text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ obtenu de la même manière que précédemment sur lequel nous avons effectué les réactions suivantes.

- Oxydation à 900° en dynamique sous des pressions d'oxygène variables (diagramme d fig. 7)
- Oxydation à 900° sous une pression de 90 Atm puis réduction dynamique sous des pressions d'oxygène inférieures à 1 Atm (diagramme e - fig. 7)

Trois monophases sont caractérisées. Lorsque la concentration en Fe^4 augmente apparaissent successivement

- une phase α orthorhombique type brownmillerite
- une phase β quadratique
- une phase γ hexagonale isomorphe de BaTiO_3

L'allure du diagramme dépend donc non seulement de la concentration en Fe^4 mais aussi du produit de départ et de la méthode utilisée (puisque la phase β n'apparaît pas lorsqu'on utilise la méthode statique).

Afin de vérifier que l'appareil n'est pas en cause, l'expérience suivante est réalisée. Par la méthode dynamique un courant gazeux de composition désirée débite pendant une quinzaine de minutes, puis le débit est arrêté et le produit est laissé à

réagir 24 h. Dans ce cas il ne se forme que le mélange $\alpha + \gamma$. Un débit gazeux est donc nécessaire pour obtenir la phase β . Cela s'explique en admettant que le courant gazeux, bien que desséché, apporte de faibles quantités de vapeur d'eau nécessaires pour obtenir cette nouvelle phase. D'autre part β est metastable et se transforme irréversiblement en $\gamma + \alpha$ après traitement par la méthode statique.

Conclusions

- a) Le diagramme de phases est fortement influencé par les conditions expérimentales
- b) La représentation qui paraît la plus proche de l'équilibre est celle de la figure 8 a dans laquelle subsistent seulement deux phases
 - α , dérivant du ferrate III précédemment connu, de structure brownmillerite
 - γ , signalée par la plupart des auteurs antérieurs, de structure type BaTiO_3 hexagonal
- c) En présence de traces de vapeur d'eau une nouvelle phase, quadratique, vient s'intercaler entre α et γ . D'où son appellation β , et le diagramme figure 8b.

2.3.2.2 - Diagramme de phases sous pression en fonction de la température

Des expériences préliminaires ont montré que, lors de la préparation de BaFeO_{3-x} sous pression d'oxygène et à des températures inférieures à 700° , il apparaît un système biphasé contenant la phase γ précédemment citée et une phase nouvelle que nous avons appelée δ . Il pouvait s'agir du composé de formule $\text{Ba}_4\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ signalé par MAC CHESNEY (11). Nous avons donc cherché à isoler cette nouvelle phase et à déterminer la valeur de son rapport Ba/Fe.

Il semble que la vapeur d'eau joue encore un rôle déterminant dans la formation de ce composé. En effet, la synthèse réussit pour le mieux si le produit de départ est préalablement traité par une atmosphère oxydo-réductrice H_2-H_2O à 850° ; par contre s'il est soigneusement desséché par stockage sous vide en présence de P_2O_5 il ne se forme que $BaFeO_{3-x}$ γ quelle que soit la température.

Quand le rapport Ba/Fe varie entre 1 et 2 avec le même mode opératoire, Ba_2FeO_4 apparaît déjà pour une composition Ba/Fe = 1,075. Le composé isolé correspond donc bien à Ba/Fe = 1.

Une étude du diagramme de phases en fonction de la température montre que γ ne se forme plus pour des températures inférieures à 740° . Cette valeur est confirmée par ATD qui montre que la transformation $\delta \rightarrow \gamma$ se produit irréversiblement sans changement de composition à 720° pour une pression d'oxygène de 1 Atm.

Comme γ la phase δ est fortement non stoechiométrique et à 680° elle perd de l'oxygène sans changement de structure. Sa composition chimique peut être représentée par $BaFeO_{3-u}$ avec $2,75 < 3-u < 2,90$. Pour $3-u < 2,75$ il apparaît des raies supplémentaires, non identifiées car très floues, dans le diagramme de R.X.

Conclusion

Sous pression d'oxygène il se forme une phase nouvelle non stoechiométrique et metastable, δ , dont l'obtention est conditionnée par la présence de traces de vapeur d'eau dans le produit de départ. Elle se transforme irréversiblement en la phase γ à 720° .

2.4 - Etude cristallographique des différentes phases

2.4.1 - Structure de $Ba_2Fe_2O_5$ et $Ba_2Fe_2O_{5+y}$

MAC CHESNEY a trouvé une structure orthorhombique pour $Ba_2Fe_2O_5$ isomorphe de celle de $Ca_2Fe_2O_5$ élucidée par BERTAUT (23). Nous confirmons cette solution. Une étude infrarouge montre en effet une identité parfaite entre les spectres de $Ba_2Fe_2O_5$ (fig. 36) et de $Ca_2Fe_2O_5$. Dans $Ba_2Fe_2O_5$ le fer se trouve dans des sites octaédriques et tétraédriques. Les paramètres trouvés sont

$$\begin{aligned} a &= 5,91 \pm 0,01 \text{ \AA} \\ b &= 16,4 \pm 0,02 \text{ \AA} \\ c &= 5,82 \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned}$$

L'indexation proposée est celle du tableau I (donnée à cause de légères différences avec MAC CHESNEY).

Tableau I

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_{mes}
1 0 1	4,16	4,19	15
1 1 1	4,05	4,07	15
0 4 0	4,10		
1 3 1	3,31	3,32	8
0 5 0	3,28	3,24	8
2 0 0	2,955	2,956	80
1 4 1	2,92	2,92	100
0 0 2	2,91	2,908	90
2 2 0	2,78	2,80	50
0 6 1	2,477	2,47	15
2 4 0	2,397	2,394	35
0 7 0	2,343	2,335	15
1 6 1	2,284	2,312	15

2 0 2	2,08	2,072	26
2 2 2	2,018	2,034	40
0 8 0	2,05		
0 0 3	1,94	1,948	8
3 2 0	1,915	1,910	8
1 0 3	1,844	1,844	30
1 8 1	1,839	1,838	8
2 8 0	1,685	1,694	40
0 8 2	1,670	1,670	14
2 6 2	1,652	1,657	15
0 10 0	1,641	1,643	10
2 0 3	1,628	1,629	15

D'autre part, l'oxydation du ferrite jusqu'à la composition $\text{BaFeO}_{2,525}$ n'entraîne pas de modification décelable aux rayons X. Les raisons suivantes donnent à penser que ce système demeure monophasé et qu'il s'agit d'un composé non stoechiométrique $\text{BaFeO}_{2,50+y}$.

a) Des mélanges $\text{BaFeO}_{2,50} + \text{BaFeO}_{3-x}$ de composition globale $\text{BaFeO}_{2,515}$ apparaissent bien biphasés aux rayons X avant recuit.

b) La pression d'oxygène varie entre $\text{BaFeO}_{2,50}$ et $\text{BaFeO}_{2,525}$ comme pour un solide monophasé (cf. l'isotherme 905° fig. 6).

c) L'altération du spectre Mössbauer, dans les mêmes limites, est très nette et paraît significative (cf. fig 42).

2.4.2 - Structure de BaFeO_{3-x} γ

Le cliché de R.X. s'indexe aussi bien dans une maille cubique avec $a = 8,05 \text{ \AA}$ ce qui est en accord avec les résultats de ERCHAK (15) que dans une maille hexagonale, ce qui correspond alors à la solution proposée par d'autres auteurs (11, 13, 16). Cependant, nous apportons des arguments en faveur de la maille hexago-

nale en faisant appel à différentes techniques :

a) le spectre infrarouge (fig. 37) indique la présence d'octaédres condensés que l'on ne trouve que dans la structure hexagonale

b) un cliché de microdiffraction prouve, de façon très directe, l'existence d'un axe d'ordre 6 (fig. 9)

c) enfin les mesures d'intensité de R.X. effectuées sur une poudre (diluée dans de la farine pour éviter les orientations préférentielles) sont en bon accord avec la structure hexagonale. Le facteur de reliabilité est de 13 %. Nous avons donc adopté cette structure qui est représentée sur la figure 10. Les paramètres sont

$$\begin{aligned} a &= 5,668^\circ \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 13,89 \text{ \AA} \pm 0,01 \text{ \AA} \end{aligned} \quad c/a = 2,45$$

pour $3-x = 2,925$.

Le diagramme de poudre est celui du tableau II.

Tableau II

h k l	d _{calc}	d _{mes}	I _{cal}	I _m
1 0 2	4,009	4,013	9	5,5
1 0 3	3,368	3,373	31	21
1 0 4	2,835	2,831	33	100
1 1 0	2,834		67	
1 0 5	2,418	2,413	10	12
2 0 1	2,417		2	
0 0 6	2,315	2,311	6,5	16
2 0 2	2,314		9,5	
2 0 3	2,168	2,165	20	19
2 0 4	2,004	2,002	21,6	24
1 0 7	1,839	1,840	5	11
2 0 5	1,839		6	

1 1 6	1,793	1,791	4	6	12
2 1 2	1,792		2		
2 1 3	1,722	1,721	9		6
1 0 8	1,637	1,635	5	30	27
2 1 4	1,636		12,5		
3 0 0	1,636		12,5		
2 0 7	1,543	1,542	4	9	8,5
3 0 3	1,543		-		
2 1 5	1,543		5		
3 0 4	1,480	1,480	-		0,5
1 1 8	1,481		-		
1 0 9	1,472	1,471	3		4
2 0 8	1,417	1,417	6	18	17
2 2 0	1,417		12		

2.4.3 - Structure de la phase metastable β

Le diagramme de rayons X est diffus et tous les efforts pour obtenir une meilleure cristallisation se sont avérés inutiles. Le diagramme de poudre peut s'indexer dans le système quadratique avec

$$\begin{aligned}
 a &= 8,20 \text{ \AA} \pm 0,05 \\
 c &= 7,90 \text{ \AA} \pm 0,05
 \end{aligned}
 \quad c/a = 0,95$$

pour la composition $\text{BaFeO}_{2,56}$. Il pourrait s'agir d'une perovskite déformée comportant une maille double et des lacunes d'oxygène. Du fait de l'important déficit anionique les octaédres doivent être localement fortement déformés ce qui pourrait expliquer la mauvaise qualité du cliché. La déformation quadratique s'expliquerait par la présence d'ions Fe^{4+} qui, comportant 4 électrons d, provoquent une distortion par effet Jahn-Teller. Le diagramme est celui du tableau III.

Tableau III

h k l	d _{cal}	d _{mes}	I _{mes}
2 0 0	4,10	4,04	18
2 2 0	2,90	2,906	58
2 0 2	2,83	2,815	100
3 1 1	2,462	2,464	10
1 1 3	2,385	2,403	16
2 2 2	2,33	2,315	43
4 0 0	2,05	2,021	41
4 1 0	2,00	2,008	28
4 0 1	1,98	1,985	15
4 2 0	1,84	1,853	5
0 4 2	1,82	1,831	7
0 2 4	1,77	1,785	12
2 3 3	1,712	1,694	12
4 2 2	1,66	1,640	28
5 0 0	1,64		
2 2 4	1,623	1,625	36
4 3 1	1,605	1,588	8
4 2 3	1,50	1,492	5
4 4 0	1,450	1,450	11
0 4 4	1,415	1,405	35

La figure 11 montre la déformation quadratique de la perovskite comparée au cliché de la phase β . Il existe une certaine similitude entre les deux. Les raies supplémentaires dans le diagramme de la phase β sont celles dont les indices de Miller ne sont pas multiples de deux.

2.4.4 - Structure de la phase δ

Le diagramme de rayons X peut s'indexer dans le système hexagonal avec les paramètres

$$\begin{array}{lcl} a = 5,6905 \text{ \AA} & \circ & \\ c/a = 4,922 & \circ & \\ c = 28,01 \text{ \AA} & \circ & \end{array}$$

pour la composition $3-u = 2,90$.

Le diagramme de poudre est celui du tableau IV.

Tableau IV

h k l	d_{cal}	d_{mes}	I_{cal}	I_{obs}
0 1 5	3,700	3,699	40	23
1 0 7	3,106	3,102	51	51
1 1 0	2,845	2,845	100	100
2 0 2	2,427	2,431	2,4	13
1 1 6	2,430		0,6	
1 0 10	2,435		13	
0 0 12	2,334	2,331	12	12
2 0 5	2,255	2,253	28	22,5
0 2 7	2,098	2,099	32,6	32,5
1 1 9	2,100		0,4	
2 0 8	2,015	2,013	3	4,5
1 2 2	1,846	1,851	0,2	13
0 1 14	1,854		4,5	
0 2 10	1,850		9,1	
2 1 4	1,800	1,802	0,3	9,75
1 1 12	1,805		10,2	
1 2 5	1,767	1,767	10	6
2 1 7	1,689	1,689	16	16,5
1 2 8	1,644	1,643	1,7	20,5
3 0 0	1,643		17	
1 1 15	1,561	1,561	0,1	8
0 1 17	1,563		6,5	

2 0 14	1,553	} 1,552	4,1	} 10,1	10,75
2 1 10	1,551		6		
2 2 0	1,443		17		
	1,443				18,50

Les phases γ et δ pourraient être deux variétés dites polytypes, c'est-à-dire qu'elles ne diffèrent que par l'ordre selon lequel les plans Ba-O s'empilent le long de l'axe c. Dans γ la périodicité est de 6 plans selon la séquence (abc acb) (11). De telles variétés polytypes ont été signalées précédemment par HARDY (24) dans BaMnO_3 , SYONO (25) dans BaMnO_3 et SrMnO_3 , NEGAS (26) dans SrMnO_3 et par CHAMBERLAND (27) dans BaCrO_3 . Elles font partie d'une série dont les termes limites sont l'arrangement hexagonal compact séquence ab (nomenclature h) et la perovskite, séquence abc (nomenclature c). Dans tous les cas le métal se trouve dans des octaédres MO_6 . Ces octaédres mettent en commun des faces dans le système hexagonal compact et des sommets dans la perovskite. La pression fait évoluer normalement de l'hexagonal vers la perovskite à cause de la repulsion accrue entre les cations. Ici l'évolution est inverse mais nous avons vu au cours de la préparation que la phase δ est métastable.

On peut noter que dans les composés BaMO_3 le rapport c/a est une fonction de la périodicité le long de l'axe c et l'on a $c/a = 0,4107 n$ où n est le nombre de plans par maille comptés le long de cet axe (27). Or nous trouvons ici avec $n=12, c/a = 0,410 n$. L'accord est donc satisfaisant.

Comme dans γ l'empilement est intermédiaire entre le cubique et l'hexagonal. La succession des 12 plans de la maille présente à priori beaucoup d'arrangements possibles. Cependant, selon KATZ et WARD lorsque le nombre de plans est un multiple de 3 la description de la maille peut se faire en se limitant au tiers des plans. Comme c'est le cas ici il n'y a que trois possibilités : ccch, chhc, chhh. La variété chhh correspond en réalité à une périodicité de 8 plans. D'autre part la variété ccch peut être éliminée car elle conduit à une compacité supérieure à celle de γ : elle devrait donc avoir des paramètres inférieurs

et une densité supérieure, ce qui n'est pas le cas. La seule solution possible, avec notre hypothèse de départ, est donc la variété chhc.

Les paramètres de position des différents atomes dans la maille, si on utilise la représentation hexagonale, sont ceux du tableau V.

En utilisant ces positions idéales pour calculer les intensités les résultats sont ceux du tableau IV. La valeur du facteur de reliabilité est $R=0,06$: le résultat est donc satisfaisant. D'autre part, la présence de lacunes d'oxygène entraîne nécessairement des déformations de cette maille idéale. Il est donc indiqué d'imposer aux atomes des déplacements. Ceci a permis d'améliorer le facteur résiduel R jusqu'à la valeur $0,05$. Cependant, les possibilités de distorsion sont nombreuses et il est difficile de trancher entre elles, c'est pourquoi la maille idéalisée a été seule donnée.

BaFeO_{3-u} δ serait donc isomorphe de BaCrO_3 12 R (27) le groupe d'espace étant $R\bar{3}m$. La structure de la phase δ serait donc constituée par des chaînes de 3 octaédres FeO_6 accolés par une face, ces chaînes étant reliées entre elles par un octaédre FeO_6 partageant des sommets comme l'indique la figure 12.

Tableau V

Axes hexagonaux

$(0,0,0 ; 1/3, 2/3, 2/3 ; 2/3, 1/3, 1/3)+$

3 Ba I en $0,0,0$

3 Ba II en $0,0, -1/6$

6 Ba III en $0, 0, z_1 ; 0,0,\bar{z}_1$ avec $z_1 = 5/12$

3 Fe I en $0, 0, 1/8$

3 Fe II en $0, 0, 5/24$

6 Fe III en $0, 0, z_2 ; 0, 0, \bar{z}_2$ avec $z_2 = 7/24$

- 9 0 I en $1/2, 0, 0$; $0, 1/2, 0$; $1/2, 1/2, 0$
- 9 0 II en $x_1, \bar{x}_1, z_3$; $x_1, 2 x_1, z_3$; $2 \bar{x}_1, \bar{x}_1, z_3$;
avec $x_1 = 1/6$ $z_3 = 1/6$
- 18 0 III en $x_2, \bar{x}_2, z_4$; $x_2, 2 x_2, z_4$; $2 \bar{x}_2, \bar{x}_2, z_4$
 $\bar{x}_2, x_2, \bar{z}_4$; $\bar{x}_2, 2 \bar{x}_2, \bar{z}_4$; $2 x_2, x_2, \bar{z}_4$
avec $x_2 = -1/6$ et $z_4 = 1/4$

Des expériences de microdiffraction électronique ont permis de vérifier le caractère hexagonal de la face δ comme l'indique la figure 13.

2.5 - Etude de la non-stoechiométrie

Les auteurs précédents ont émis l'hypothèse que la non stoechiométrie de la phase γ était due à des lacunes d'oxygène mais ils n'ont fait aucune vérification, c'est pourquoi nous avons repris cette étude pour γ et l'avons étendue à δ .

2.5.1 - *Etude de la phase γ*

Les résultats des mesures de paramètres effectuées sur γ en utilisant NaCl comme étalon interne ($a=5,639$) sont ceux de la figure 14. Les valeurs trouvées sont légèrement inférieures à celles de MORI (13) mais l'allure de la variation est la même. La maille se contracte lorsque l'écart à la stoechiométrie diminue.

Les mesures de densité sont effectuées en utilisant la décaline comme liquide picnométrique ($d = 0,879$ à 28°C). Les résultats sont ceux de la figure 15. Le résultat est sensiblement différent de celui de VAN HOOK (10) qui trouvait une variation linéaire en fonction de la composition. Mais il admettait une phase unique depuis $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ jusqu'à $\text{BaFeO}_{2,90}$.

Si on envisage des lacunes d'oxygène la formule de la phase γ s'écrit BaFeO_{3-x} . La variation théorique de densité entre $\text{BaFeO}_{2,685}$ et $\text{BaFeO}_{2,805}$ est donc de 2 %. Cette valeur est en bon accord avec la variation expérimentale de 2,5 %.

La non-stoechiométrie est donc bien due à des lacunes d'oxygène.

2.5.2 - Etude de la phase δ

Comme dans le cas précédent, le volume de la maille augmente avec l'écart à la stoechiométrie (fig. 16). L'étude de la variation de densité dans le même domaine de composition permet de conclure à une non-stoechiométrie par lacunes d'oxygène.

D'autre part, la densité diminue lors du passage de γ à δ à composition chimique constante, ce qui implique une compacité plus faible pour la phase δ et est en accord avec la structure proposée.

Conclusion

- a) Nous montrons que la phase β pourrait être une perovskite mais comportant une maille double
- b) La structure hexagonale type BaTiO_3 de la phase γ est confirmée par microdiffraction et spectroscopie infra-rouge
- c) Des considérations géométriques et des mesures d'intensités de diffraction ont conduit à proposer pour δ une structure formée par des chaînes de 3 octaédres échangeant une face reliés entre eux par un octaèdre partageant des sommets. La microdiffraction confirme ici aussi le caractère hexagonal
- d) En couplant les résultats des mesures de paramètres et de densités nous avons vérifié que γ possède bien des lacunes d'oxygène et qu'il en va de même pour δ .

2.6 - Etude des propriétés électriques

Cette étude se justifie par le fait que les phases obtenues sont non-stoechiométriques et renferment le fer sous deux degrés d'oxydation et, dans α , γ et δ , sur plusieurs sites cristallographiques.

2.6.1 - *Rappels*

Dans le cas des conducteurs extrinsèques, si les électrons deviennent pratiquement localisés, on a affaire à une "conduction par sauts" ou "semi conducteur à bandes étroites". La conduction est alors définie par la concentration en électrons (indépendante de la température) et leur mobilité (exponentielle avec la température). Ce type de conductivité se rencontre surtout dans les composés de valences mixtes des métaux de transition. Le mécanisme de conduction consiste alors en la migration de porteurs de charges entre ions de valences différentes situés dans des sites cristallographiquement équivalents. Dans un tel mécanisme la conductivité suit, pour des températures relativement basses, une loi analogue à la relation classique des semi conducteurs

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E}{kT} \quad (1)$$

soit en explicitant σ_0

$$\sigma = \frac{A.N.P.}{T} \exp \frac{-E}{kT} \quad (2)$$

où A est une constante du réseau

N est le nombre de porteurs par unité de volume

P est la probabilité pour un porteur de trouver un site disponible

Les matériaux semi-conducteurs présentent en outre des propriétés thermoélectriques intéressantes. Placés dans un gradient de température, ils sont le siège d'une force électromotrice dont le signe est caractéristique des porteurs de charge. Dans le cas d'un semi-conducteur à bandes étroites on a, d'après HEIKES (30), pour le pouvoir thermoélectrique

$$\theta = k/e \left(\text{Log } \frac{1-c}{c} + \frac{\Delta S_r}{k} \right) \quad (3)$$

où c est la concentration des porteurs et ΔS_r la variation d'entropie lors de la relaxation des charges autour du porteur à la suite de son déplacement d'un site à l'autre. La valeur de θ est constante dans un large domaine de température, mais à basse température l'influence du piégeage des électrons ou des trous apparaît sous la forme d'une augmentation de θ qui peut alors s'écrire sous la forme

$$\theta = k/e \left(\frac{1}{2} \text{Log } \frac{1-c}{c} + \frac{1}{2} \frac{E_D}{kT} + a \right) \quad (4)$$

2.6.2 - Propriétés électriques en relation avec le diagramme de phases 8b

2.6.2.1 - Conductivité

Il est généralement admis que si sa valeur n'est pas significative dans le cas d'un échantillon polycristallin, il n'en est pas de même pour sa variation avec la température et la composition chimique (32).

Des mesures préliminaires ont montré que la loi d'Ohm n'est pas exactement suivie et qu'on peut écrire une relation de la forme $U = RI^n$ avec n voisin de 0,9.

D'autre part, la conductivité ne varie pas d'une manière notable avec la fréquence entre 0 et 10 000 Hz. Ceci exclut

site qui est peuplé en priorité). Cette façon de faire a été employée précédemment par J.P. SUCHET (35). Les points expérimentaux ne suivent pas les allures proposées. La température des mesures serait donc assez élevée pour que la différence des niveaux d'énergie des deux sous-réseaux soit négligeable devant l'agitation thermique.

En ce qui concerne l'énergie d'activation, elle présente un minimum pour 3-x voisin de 2,75. Précisément selon G.H. JONKER (31) le mécanisme par sauts entraîne un minimum pour E et un maximum pour σ quand le rapport des ions hétérovalents tend vers 1. De plus la phase de type brownmillerite est antiferromagnétique dans le domaine de température étudié et cette disposition antiparallèle des spins accroît habituellement l'énergie d'activation des semi-conducteurs de ce type (32). Dans la phase γ la variation de l'énergie d'activation peut être due à une "localisation par état de spin" (36).

2.6.2.2 - Pouvoir thermoélectrique

L'influence de la température et de la composition chimique sur la valeur du coefficient Seebeck est envisagée.

a) Influence de la température

L'étude est faite de 20 à 400°C sur un produit de formule $\text{BaFeO}_{2,87}$. Les résultats sont ceux de la figure 20 où est représentée la variation du coefficient Seebeck absolu avec la température. Le montage utilisé ne donne que la valeur de $\theta_{\text{BaFeO}_{3-x}}$ par rapport à l'argent. La valeur de θ absolu est donnée par la relation de HEIKES (30)

$$\theta_{ab}(T) = \theta_a(T) - \theta_b(T)$$

où θ_{ab} est le coefficient de a par rapport à b, θ_a et θ_b étant les coefficients Seebeck absolus des composés a et b. Dans le domaine

donc pratiquement une participation ionique à la conductivité, mais cette fréquence est encore trop basse pour exclure toute participation ayant une origine autre que la conductivité intra-granulaire (33).

a) Influence de la température

Dans le domaine 20° - 500° , la conductivité suit une loi exponentielle (fig. 17) quelle que soit la composition chimique. Il s'agit donc d'une conductivité thermiquement activée. Or pour des températures supérieures à 200° le pouvoir thermoélectrique, et par conséquent le nombre de porteurs, est constant. Cette énergie d'activation concerne donc la mobilité des charges, ce qui est conforme au modèle de semi-conductivité par sauts ou par petits polarons. D'autre part, l'étude magnétique conduit à un paramagnétisme de Langevin, ce qui confirme la localisation des électrons (34).

b) Influence de la composition

Les figures 18 et 19 donnent l'évolution de la conductivité et de l'énergie d'activation avec la composition.

La formule développée de BaFeO_{3-x} peut se mettre sous la forme $\text{BaFe}_{2x}^{\text{III}} \text{Fe}_{1-2x}^{\text{IV}} \text{O}_{3-x}$. Le terme préexponentiel de l'équation 2 est donc, pour une monophasé à température constante, proportionnel à $2x(1-2x)$ si tous les sites des ions fers sont équivalents. Dans les phases α et γ , il y a deux sites de fer. Selon que les porteurs peuplent en priorité un site ou l'autre, on peut calculer la valeur du terme NP à un facteur près, et comparer avec les mesures. Pour α le domaine d'homogénéité est étroit et il est difficile de trancher. Pour γ une comparaison graphique est utilisée : sur la figure 18 le produit NP est porté en pointillé en supposant que la répartition des porteurs est non uniforme (il y a plusieurs courbes en relation avec le

de températures étudié

$$\theta_{\text{BaFeO}_{3-x}} = \theta_{\text{mes}} - 2 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$$

La figure 20 montre que le pouvoir thermoélectrique n'est constant avec la température qu'au-dessus de 200° . Pour des températures inférieures θ varie linéairement avec $1/T$ (fig. 21). Il y a un piégeage des défauts avec $E_D = -0,05 \text{ eV}$.

Quelle que soit la composition θ est constant au-dessus de 200° . Dans ce domaine de températures le nombre de porteurs est constant et l'énergie d'activation mesurée est caractéristique de la mobilité.

b) Influence de la composition chimique

Les résultats obtenus sont ceux de la figure 22. Suivant la composition le produit est un semi-conducteur n ou p, ce qui indique un changement de type de porteurs. Pour les valeurs élevées de $3-x$ la conductivité est due à des électrons semi-libres correspondant à la présence de lacunes d'oxygène. Pour les valeurs de $3-x < 2,75$ les porteurs majoritaires sont au contraire des trous électroniques en relation avec la présence d'oxygène interstitiel au moins dans la phase orthorhombique. Le changement de type de porteurs s'accompagne d'un minimum pour l'énergie d'activation et d'un maximum pour la résistivité.

La formule de HEIKES dans le cas de BaFeO_{3-x} s'écrit :

$$\theta = \frac{k}{e} \left(\text{Log} \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{4+}} + \frac{\Delta\text{Sr}}{k} \right)$$

θ doit varier linéairement en fonction de $\text{Log} \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{4+}}$. C'est ce qui est observé pour les valeurs de θ mesurées au-dessus de 200° . Cependant il faut signaler que la pente est inférieure à k/e . Cette différence peut s'expliquer par la chute de température entre le barreau et les arrivées de courant et entre les grains(37).

Il ne semble pas que les changements de phases affectent les propriétés thermoélectriques. Ceci est sans doute dû au fait que la composition chimique ne subit que des modifications assez faibles d'une phase à l'autre.

2.6.3 - Propriétés électriques de la phase δ

L'influence de la température sur la résistivité est la même que dans le cas de $\text{BaFeO}_{3-x}\gamma$. La variation de la conductivité et de l'énergie d'activation est du même type que précédemment avec cependant des valeurs plus élevées pour l'énergie d'activation (0,46 eV pour $\text{BaFeO}_{2,89}$). Le coefficient Seebeck est constant pour des températures supérieures à 200°. Pour des valeurs inférieures il varie linéairement en fonction de $1/T$ (fig. 24). Comme dans le cas de la phase γ il y a association entre les porteurs et les défauts. Les valeurs de E_D trouvées à partir de l'expression (4) sont très supérieures à celles citées habituellement (31). La variation de E_D avec la composition chimique est donnée par le tableau VI.

Tableau VI

3-x	2,85	2,82	2,80
E_D (eV)	-0,36	-0,16	-0,11

E_D diminue lorsque la concentration en Fe^{4+} diminue. Ceci est en accord avec la variation de l'énergie d'activation et de la résistivité qui sont minimales lorsque le rapport des ions hétérovalents est égal à 1.

2.6.4 - Conclusion

- a) Les mesures électriques confirment le degré d'oxydation 4 du fer dans BaFeO_{3-x} semi-conducteur à bandes étroites dont le type de porteurs change lorsque le rapport des ions hétérovalents est égal à 1.
- b) Dans BaFeO_{3-x} γ et BaFeO_{3-u} δ il existe une association entre les défauts et les porteurs pour des températures inférieures à 200°.
- c) Ces différents composés pourraient être utilisés comme thermostances. Le tableau VII indique la variation du coefficient de température $\frac{d\sigma}{d\theta} \times 100$ pour différentes compositions et différentes températures.

Tableau VII

Composé	$\frac{d\sigma}{d\theta} \times 100$	$\theta^\circ\text{C}$
$\text{BaFeO}_{2,515}$	5	25
	2,8	125
	1,8	225
	1,25	325
	0,92	425
$\text{BaFeO}_{2,75} \gamma$	3,6	25
	2	125
	1,3	225
	0,9	325
	0,66	425

BaFeO _{2,89} δ	6	25
	3,3	125
	2,1	225
	1,5	325
	1,1	425

En général le coefficient de température varie de 1,8 à 14, la valeur la plus courante étant 4 pour les thermistances commerciales (42).

2.7 - Propriétés magnétiques

2.7.1 - *Rappels*

On sait que pour une substance où les interactions entre ions magnétogènes sont faibles la susceptibilité se met sous la forme

$$\chi_{\text{para}} = \frac{N \mu^2}{3kT} \quad (6) \quad \text{ou} \quad \chi = \frac{C}{T}$$

χ variant linéairement en fonction de $1/T$. Par contre, lorsque les interactions ne sont plus négligeables, la susceptibilité est donnée par la formule

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (7)$$

où θ_p est appelée température de Curie paramagnétique. La connaissance de la constante de Curie molaire (C_M) permet d'atteindre le moment magnétique M et le nombre d'électrons célibataires grâce aux relations

$$M = \sqrt{8 C_M} = \sqrt{n(n+2)} \quad (8)$$

2.7.2 - Propriétés magnétiques des phases α , β et γ

2.7.2.1 - Résultats

- a) L'étude de l'influence du champ à différentes températures sur un composé de formule $\text{BaFeO}_{2,92}$ montre que l'aimantation varie linéairement avec le champ à la température ambiante. Il s'agit donc d'un composé paramagnétique, ce qui contredit les résultats de MAC CHESNEY (11) et de MORI (19). Par contre, à 160°K , il apparaît une composante ferromagnétique faible ($\approx 0,5 \mu\text{em/g}$) qui diminue lentement avec la température ($\approx 0,1 \mu\text{em/g}$ à 80°K).
- b) La phase α est magnétiquement ordonnée à la température ambiante avec une température de Néel de 653°K .
- c) Les phases β et γ suivent la loi de Curie Weiss, tout au moins dans un certain domaine de températures (fig. 26). Les moments magnétiques résultants sont donnés par les figures 27 et 28. La figure 27 correspond au diagramme 8a. Le changement de pente pour $3-x = 2,68$ est dû à l'apparition de la phase α . La partie de la courbe obtenue pour des concentrations en fer tétravalent supérieures se trouve dans le domaine monophasé γ . Si on extrapole les moments trouvés dans le domaine de γ aux compositions BaFeO_3 et $\text{BaFeO}_{2,50}$ on obtient respectivement $2,88 \mu_B$ et $2,14 \mu_B$. Ces valeurs sont inférieures à celles trouvées par MORI (19) particulièrement en ce qui concerne le fer trivalent qui est donc "spin faible".

La figure 28 correspond au diagramme 8b. Dans le domaine de β le moment magnétique augmente avec la concentration en Fe^{3+} . En extrapolant à $\text{BaFeO}_{2,50}$ il vient $M=5,0$ pour le fer trivalent qui serait donc "spin fort".

- d) Les composés les plus oxydés présentent un point de Néel très net à condition de ne pas avoir été trempés (fig. 29). Un recuit à basse température favorise donc l'établissement d'un ordre magnétique à grande distance.

La température de transition diminue linéairement avec le degré d'oxydation moyen du fer jusqu'à une composition $\text{BaFeO}_{2,86}$ (fig. 30). Pour des non-stoechiométries plus importantes, il n'a plus été possible de mettre un point de Néel en évidence par mesure de la susceptibilité bien que les composés soient toujours magnétiquement ordonnés d'après les spectres Mössbauer.

2.7.2.2 - Interprétations

En déduisant des moments observés le nombre d'électrons célibataires dans l'hypothèse d'un moment orbital bloqué, on trouve 2,12 pour Fe^4 et 1,36 pour Fe^3 . La seule structure électronique possible est donc pour Fe^4 $t_{2g}^4 e_g^0$ et pour Fe^3 $t_{2g}^5 e_g^0$. Dans la phase γ le fer se trouve dans un état de bas spin quel que soit son degré d'oxydation.

Dans la phase β au contraire le fer trivalent se présente sous la forme $t_{2g}^3 e_g^2$. Cependant, la pente de la courbe suggère qu'il doit être aussi partiellement sous la forme $t_{2g}^5 e_g^0$. Le fer trivalent serait à la fois dans un état de spin fort et dans un état de spin faible. Ce phénomène a déjà été signalé pour Co dans $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ (36).

La diminution de la température de Néel avec l'écart à la stoechiométrie dans la phase γ peut s'expliquer de deux manières.

- La distance entre les ions fer augmente, ce qui diminue les interactions directes très sensibles à ce facteur.
- L'augmentation de la concentration en lacunes provoque une diminution des interactions indirectes.

La valeur fortement positive de la température de Curie suggère des interactions ferromagnétiques fortes caractéristiques des composés métamagnétiques. Des mesures effectuées à basse température par M. DO DINH CHIEU à GRENOBLE (fig. 31 et 32) ont permis de vérifier le caractère métamagnétique de ces composés du moins en ce qui concerne les plus oxydés.

Le calcul du rapport des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques d'après la méthode de HERPIN (38) donne, pour $\frac{W'}{W}$ (avec $W' = W_{AA} = W_{BB}$ et $W = -W_{AB}$), une valeur inférieure à -1, ce qui signifie d'une part que les interactions ferromagnétiques sont prédominantes et d'autre part qu'il existe des interactions antiferromagnétiques à l'intérieur d'un même sous-réseau (38). $\frac{W'}{W}$ est pratiquement constant en fonction de la composition chimique et égal à -5.

2.7.3 - Propriétés magnétiques de la variété polytype δ

2.7.3.1 - Résultats

a) L'aimantation en fonction du champ montre que les composés sont paramagnétiques à la température ambiante mais présentent une composante ferromagnétique faible à la température de l'air liquide (entre $0,02 \cdot 10^{-6}$ et $0,2 \cdot 10^{-6}$ μ_{em}/g selon la composition).

b) L'analyse thermomagnétique met en évidence un point de Néel au voisinage de la température ambiante (fig. 33). Pour la composition $\text{BaFeO}_{2,86}$ il apparaît un second point de transition vers 105°K . La température de Néel, comme dans le cas de γ , diminue lorsque l'écart à la stoechiométrie augmente (fig. 34).

c) Les composés suivent la loi de Curie Weiss pour des températures supérieures à 300°K . La variation du moment magnétique ainsi déterminé en fonction de la composition (fig. 35) conduit par extrapolation à $M=3,1 \mu_B$ soit à 2,2 électrons célibataires pour le fer dans BaFeO_3 .

2.7.3.2 - Interprétations

a) Comme dans le cas de γ la seule structure électronique possible pour Fe^{4+} est $t_{2g}^4 e_g^0$. C'est un composé à spin faible. De même comme dans γ (19) les lacunes d'oxygène doivent produire

un champ cristallin uniaxe responsable de l'éclatement du niveau 3d.

b) La variation de la température de Néel en fonction de l'écart à la stoechiométrie s'explique de la même manière que pour la phase γ .

c) L'apparition d'un second point de transition peut être dû à deux phénomènes

- existence d'une transition polymorphique
- apparition d'un angle entre les moments de spin quand la température s'abaisse, ce qui expliquerait la composante ferromagnétique faible à la température de l'air liquide.

d) Comme pour γ les températures de Curie très fortement positives (de l'ordre de 270°K) suggèrent des interactions ferromagnétiques fortes. Il doit s'agir de composés métamagnétiques. Des mesures en fonction du champ à basse température ont permis de vérifier ce caractère. D'autre part, le calcul de $\frac{W'}{W}$ effectué de la même manière que précédemment donne des valeurs inférieures à -1. Les interactions ferromagnétiques sont prédominantes avec existence d'interactions antiferromagnétiques à l'intérieur d'un même sous-réseau. Une étude de la variation de $\frac{W'}{W}$ en fonction de l'écart à la stoechiométrie montre que lorsque celui-ci augmente les interactions ferromagnétiques diminuent plus vite que les interactions antiferromagnétiques (tableau VIII).

Tableau VIII

3-x	θ_p	T_N	θ_p / T_N	W'/W
2,83	289	209	1,43	-5,6
2,855	287	245	1,21	-10,5
2,87	285	262	1,13	-16,5
2,89	282	270	1,08	-26

2.7.4 - Conclusions

L'étude des propriétés magnétiques du système $\text{BaFeO}_{2,50} - \text{BaFeO}_3$ a permis de mettre en évidence que les différentes phases obtenues étaient paramagnétiques à la température ambiante. Les plus oxydées présentent une température de Néel qui diminue lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie. Dans les phases γ et δ le fer tri ou tétravalent se trouve à l'état de spin faible. Dans β au contraire le fer trivalent doit se trouver à la fois dans un état de spin élevé et dans un état de spin faible. L'étude du rapport des interactions ferromagnétiques et antiferromagnétiques dans les phases magnétiquement ordonnées montre qu'il s'agit de composés métamagnétiques comportant des interactions antiferromagnétiques à l'intérieur d'un même sous-réseau.

2.8 - Diffraction neutronique

Cette étude a été réalisée par M. DO DINH CHIEU au laboratoire de Rayons X du Professeur E.F. BERTAUT à GRENOBLE.

2.8.1 - Etude de la phase $Ba_2Fe_2O_{5+y}$ (avec $y = 0,013$)

Le diagramme de diffraction enregistré à la température de l'hélium liquide est celui de la figure 38. Les raies magnétiques s'indexant dans la maille chimique, la structure magnétique vectorielle et la structure cristallographique ont la même périodicité. La structure magnétique est alors déterminée par la méthode macroscopique de BERTAUT. Elle est constituée par des chaînes de spins alternativement positifs et négatifs le long de l'axe b et des diagonales des plans ac. Chaque spin est entouré de 6 proches voisins antiparallèles toutes les liaisons Fe-O-Fe étant antiferromagnétiques.

Le même enchaînement a été trouvé dans $Ca_2Fe_2O_5$ par CORLISS (55), FRIEDMAN (56) et TAKEDA (57). La substitution du calcium par le baryum dans $Ca_2Fe_2O_5$ et la présence de Fe^{4+} ne modifie pas sensiblement l'arrangement des spins.

2.8.2 - Etude de $BaFeO_{3-x}$

Les résultats partiels obtenus jusqu'à présent sont les suivants :

- Le facteur de véracité calculé sur les raies nucléaires est de 28 % au lieu de 13 % dans le cas des rayons X, ce qui indique que les lacunes anioniques introduisent des perturbations importantes. Un affinement est nécessaire pour préciser davantage la structure.
- Le diagramme de diffraction obtenu à la température de l'hélium

l'liquide est celui de la figure 39. La structure magnétique peut être indexée avec un vecteur de propagation k $(0, 0, \frac{1}{2})$.

2.8.3 - Etude de $BaFeO_{3-x}\delta$

Le diagramme de diffraction à la température de l'hélium liquide est celui de la figure 40. Une indexation satisfaisante des raies magnétiques n'a pas encore été trouvée.

2.9 - Spectroscopie Mossbauer

2.9.1 - Etude de $Ba_2Fe_2O_{5+y}$

Le spectre effectué à la température ambiante pour une concentration en Fe^4 de 1,3 % est celui de la figure 42. Par rapport à celui de la brownmillerite (fig. 41) il apparaît un important pic central qui peut être attribué au paramagnétisme du Fe^4 .

Les champs internes sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans $Ba_2Fe_2O_5$ par GALLAGHER (12) : 470 kOe pour les sites octaédriques et 400 pour les sites tétraédriques.

Une étude préliminaire des intensités des pics appartenant aux deux sous réseaux montre une augmentation de la concentration en Fe^3 des sites octaédriques comparée à celle des sites tétraédriques. Le Fe^4 se placerait donc de préférence sur les sites tétraédriques.

2.9.2 - Etude de $BaFeO_{3-x}\gamma$

Le spectre pour un composé de formule $BaFeO_{2,91}$ est celui de la figure 43, les paramètres obtenus sont les suivants :

D. I.	Ampl
$\text{Fe}^4 - 0,028$	$872 \cdot 10^{-4}$
$\text{Fe}^3 + 0,538$	$209 \cdot 10^{-4}$

Les amplitudes des deux pics correspondraient à des concentrations respectives de 81 % de Fe^4 et 19 % de Fe^3 . Ce résultat est en bon accord avec le dosage chimique et exclut pratiquement toute possibilité de dédoublement quadripolaire de l'un des pics.

Une étude à la température de l'air liquide sur des compositions comprises entre $\text{BaFeO}_{2,925}$ et $\text{BaFeO}_{2,835}$ montre que tous les composés présentent un éclatement hyperfin. Il existe donc un ordre à courte distance même lorsqu'il n'est plus décelable macroscopiquement ($\text{BaFeO}_{2,835} - \text{BaFeO}_{2,855}$).

2.9.3 - Etude de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$

Le spectre obtenu pour un composé de formule $\text{BaFeO}_{2,89}$ est celui de la figure 44. La variation observée par rapport à γ confirme bien que les deux structures sont différentes. La présence de 3 pics peut s'expliquer de 2 manières.

- Existence d'un effet quadripolaire pour Fe^3 , mais dans ce cas les concentrations en Fe^3 et Fe^4 ne correspondent pas au dosage chimique.
- Existence de 2 sites de Fe^4 bien différenciés (compatibles avec la structure)

Une étude de la variation des intensités relatives des 3 pics en fonction de l'écart à la stoechiométrie est nécessaire pour trancher entre les deux possibilités.

Conclusion

L'étude par spectroscopie Mossbauer de ces différents composés n'est encore que partielle mais elle permet de montrer que :

- a) Dans la phase α le Fe^{4+} qui apparaît n'est plus magnétiquement ordonné et se place de préférence sur les sites tétraédriques.
- b) L'entourage du fer est différent dans les phases γ et δ , ce qui implique bien des structures cristallographiques différentes.

CHAPITRE III - ETUDE DU SYSTEME $\text{SrFeO}_{2,50}$ - SrFeO_3

3.1 - Travaux antérieurs

3.1.1 - *Préparation de SrFeO_3*

Les méthodes utilisées sont les mêmes que dans le cas de BaFeO_3 . SCHOLDER (8) le prépare soit par décomposition de SrFeO_4 obtenu par voie aqueuse, soit par oxydation d'un mélange $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Sr}(\text{OH})_2$. GALLAGHER (14) le met en évidence lors de la décomposition thermique de $\text{Sr}_3 \left[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \right]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ dans un domaine de températures compris entre 500 et 650°. Mais le composé est alors non stoechiométrique et se formule $\text{SrFeO}_{2,80}$. CLEVINGER (40) et BRISI (41) calcinent $\text{SrCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. MAC CHESNEY (39) calcine à 1000° un mélange de $\text{SrC}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, des comprimés de cette poudre sont recuits à l'air à 1400°C puis sont soumis à des traitements thermiques sous des pressions d'oxygène dépendant de la composition désirée. Le composé stoechiométrique a pu être ainsi obtenu par un recuit de 168 h à 550° sous une pression de 337 Atm.

3.1.2 - *Diagramme de phases*

MAC CHESNEY obtient un diagramme pseudobinaire dépendant de la composition et de la température de préparation des échantillons. Les produits les plus oxydés ont une structure perovskite avec $a = 3,851 \pm 0,003 \text{ \AA}$ pour SrFeO_3 . Lorsque la concentration en Fe^4 diminue, l'auteur observe une déformation quadratique avec $c/a < 1$, puis, pour une concentration inférieure à 40 %, un domaine biphasé formé de $\text{SrFeO}_{2,50} + \text{SrFeO}_{3-x}$. Cepen-

dant les limites d'existence de la variété quadratique n'ont pu être précisées avec certitude.

3.1.3 - Propriétés électriques

SrFeO_3 présente des propriétés électriques remarquables : une faible résistivité ($10^{-3} \Omega \text{ cm}$) et un coefficient de température proches de ceux caractéristiques de la conductivité métallique. La résistivité et l'énergie d'activation augmentent avec l'écart à la stoechiométrie. Des mesures du pouvoir thermoélectrique à la température ambiante indiquent une conductivité de type n. MAC CHESNEY interprète ces propriétés de la manière suivante : il se forme une liaison π entre les orbitales t_{2g} du fer et les orbitales p_π de l'oxygène, lorsque x décroît, entraînant une diminution de la maille, l'énergie entre les orbitales t_{2g} et e_g diminue de même que l'énergie d'activation. A la composition SrFeO_3 les orbitales peuvent former une bande d'électrons collectifs. L'étroite bande de conduction ainsi constituée a une conductivité métallique mais de faibles mobilités.

3.1.4 - Propriétés magnétiques

Elles ont surtout été étudiées par MAC CHESNEY (39). Les résultats sont les suivants :

- La variation de χ depuis $1,4^\circ \text{ K}$ jusqu'à 300° K montre un point de transition à 130° K indiquant un ordre antiferromagnétique pour SrFeO_3
- Les composés suivent la loi de Curie Weiss pour des températures supérieures à 200° K . Le moment magnétique ainsi trouvé est de $6,3 \mu_B$ pour SrFeO_3 et de $4,63$ pour $\text{SrFeO}_{2,84}$ (40, 41)
- Pour les composés moins oxydés l'aimantation peut se mettre sous la forme $\sigma_g = \sigma_{og} + \chi_g H$ avec $\sigma_o = 0,17 \text{ uem/g}$ pour $\text{SrFeO}_{2,84}$

- La température de Néel diminue lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie.

3.2 - Préparation et diagramme de phases

3.2.1 - *La technique utilisée est la même que pour BaFeO_{3-x}*
Un produit aussi oxydé que possible est obtenu à partir de $\text{SrFeO}_{2,50}$ chauffé à 960° sous une pression d'oxygène de 200 Atm. Le composé ainsi préparé est ensuite mis en équilibre avec la pression d'oxygène désirée à des températures variables. La méthode dynamique et la méthode statique donnent les mêmes résultats (fig. 45). Les courbes $p_{\text{O}_2} = f(3-x)$ contrairement au cas de BaFeO_{3-x} ne montrent pas de cassures, quelle que soit la méthode utilisée. L'allure du diagramme de phases doit donc être différent de celui du système $\text{BaFeO}_{2,50} - \text{BaFeO}_3$.

D'autre part, SrFeO_{3-x} est thermiquement plus stable que BaFeO_{3-x} : en effet, la concentration en Fe^{4+} est encore de 50 % à une température de 1200° et une pression d'oxygène de 1 Atm. Ceci est en contradiction avec les règles de stabilité généralement admises pour les oxydes de Sr et Ba, mais peut s'expliquer par la structure plus compacte de SrFeO_{3-x} où les oxygènes forment un réseau cubique à faces centrées.

3.2.2 - *Diagramme de phases*

Quel que soit le mode opératoire utilisé, le seul diagramme obtenu est celui de la figure 46. Il n'a pas été possible de mettre en évidence de non-stoechiométrie du type $\text{SrFeO}_{2,50+x}$. Le domaine biphasé s'étend de $3-x \approx 2,50$ à $2,70 < 3-x < 2,75$. Pour $3-x > 2,75$ apparaît un domaine à une phase se divisant lui-même en deux. Pour $2,75 < 3-x < 2,85$ la perovskite présente une

déformation quadratique qui disparaît pour $3-x > 2,85$. L'étude de la variation de paramètres en fonction de l'écart à la stoechiométrie confirme les différentes limites déterminées aux R.X. (fig. 47).

La variation du volume de la maille en fonction de l'écart à la stoechiométrie est du même type que dans le cas de BaFeO_{3-x} . Elle peut encore s'expliquer par l'apparition de Fe^{3+} de rayon ionique supérieur à celui du Fe^{4+} , les lacunes d'oxygène augmentant de plus les répulsions entre les cations.

Conclusions

Les conditions expérimentales ne semblent pas influencer le diagramme de phases du système $\text{SrFeO}_{2,50}$ - SrFeO_3 . Il présente quelques différences avec celui du système $\text{BaFeO}_{2,50}$ - BaFeO_3 .

- a) La phase $\text{SrFeO}_{2,50+y}$ a un domaine d'existence pratiquement ponctuel
- b) Le ferrate IV est du type perovskite avec une déformation quadratique (avec $c/a < 1$) pour $3-x < 2,85$ à 900°C .

3.3 - Propriétés électriques

La bibliographie fait apparaître des différences importantes pour les caractéristiques électriques des systèmes $\text{SrFeO}_{2,50}$ - SrFeO_3 et $\text{BaFeO}_{2,50}$ - BaFeO_3 . Il est apparu intéressant de reprendre cette étude en examinant plus systématiquement l'influence de l'écart à la stoechiométrie.

3.3.1 - Conductivité

- a) Comme dans le cas de BaFeO_{3-x} la conductivité suit une loi exponentielle en fonction de la température (fig. 48) quelle que soit la

composition chimique. Dans le même domaine de températures (§ 3.3.2) le pouvoir thermoélectrique est constant. L'énergie d'activation est donc caractéristique de la mobilité des charges, ce qui indique une semi-conductivité par sauts.

b) Le Tableau VIII montre la variation de la conductivité et de l'énergie d'activation avec la composition. La conductivité diminue très rapidement lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie et subit une brusque variation correspondant à l'apparition de $\text{SrFeO}_{2,50}$. Enfin, l'énergie d'activation diminue lorsqu'on s'approche de SrFeO_3 sans cependant avoir des valeurs caractéristiques des conductivités métalliques.

3.3.2 - Pouvoir thermoélectrique

Le pouvoir thermoélectrique est constant, quelle que soit la composition chimique, dans le domaine de températures étudié. Le nombre de porteurs est donc constant dans cet intervalle. La figure 49 traduit l'influence de la composition sur le coefficient Seebeck. Le type de porteurs change pour une composition $\text{SrFeO}_{2,75}$ comme dans le cas du système au baryum. Cependant, l'allure du phénomène est très différente du cas précédent : en particulier, dans le domaine monophasé la formule de Heikes (§ 2.6.1) n'est plus suivie, d'autre part pour $3-x < 2,70$, il apparaît un palier qui correspond au domaine biphasé $\alpha + P_Q$. De plus, pour $3-x < 2,507$ le pouvoir thermoélectrique augmente rapidement, ce qui suggère la possibilité d'existence d'une phase non-stoechiométrique $\text{SrFeO}_{2,50+y}$ qui ne peut cependant être mise en évidence sur les diagrammes de diffraction X.

Conclusion

a) Les résultats, en ce qui concerne les produits les plus oxydés, confirment ceux obtenus précédemment. Mais l'explication fournie par Mac Chesney n'est pas satisfaisante. D'après GOODENOUGH (43) l'existence d'une bande d'électrons collectifs entraîne la formation de Fe^{4+} bas spin. La valeur trouvée au cours de cette étude est en faveur du Fe^{4+} haut spin. D'autre part, quelle que soit la composition, le pouvoir thermoélectrique est constant avec la température, ce qui cadre mal avec la théorie des bandes. Par contre, la loi de Heikes n'est plus suivie, ce qui rend inadéquat le modèle de semi-conductivité par sauts. Les deux théories sont donc insuffisantes pour décrire le mécanisme de conductivité dans SrFeO_3 .

b) Lorsqu'on s'écarte de la stoechiométrie, la résistivité et l'énergie d'activation augmentent. L'apparition du ferrite entraîne une augmentation brutale de la résistivité.

c) Les produits les plus oxydés sont des semi-conducteurs n jusqu'à une composition $3-x = 2,75$. Pour des valeurs inférieures, la conductivité devient de type p.

3.4 - Propriétés magnétiques

Une étude préalable montre que tous les composés oxydés sont paramagnétiques à la température ambiante. De plus, lorsque $3-x > 2,87$, il apparaît un ordre antiferromagnétique avec $T_N = 125^\circ\text{K}$ pour $3-x = 2,92$ (fig. 50).

Dans les domaines monophasés P_Q et P (P_Q indiquant la perovskite quadratique et P la perovskite cubique) les composés suivent la loi de Curie Weiss au moins aux températures élevées.

Dans le domaine quadratique, il apparaît un caractère

ferromagnétique faible avec un point de Curie de 226°K pour une composition $3-x = 2,75$ (fig. 50). La composante ferromagnétique faible augmente légèrement lorsque $3-x$ diminue ($0,07 \text{ mem/g}$ pour $3-x = 2,79$ et $0,12 \text{ mem/g}$ pour $3-x = 2,75$).

Deux explications sont possibles :

- existence d'un ordre entre les ions fer de degré d'oxydation différent sur les deux sous-réseaux antiferromagnétiques
- possibilité d'un couplage antisymétrique de Dzialoshinsky.

L'étude de la variation du moment magnétique en fonction de la composition (fig. 51) conduit par extrapolation pour $3-x = 3$ à $M = 4,9 \mu_B$, ce qui est la valeur normale pour le fer tétravalent dans un état de spin fort. Cette valeur est inférieure à celle trouvée par Mac Chesney qui attribue au fer un moment de $6,3 \mu_B$ dans SrFeO_3 (39). Or il semble qu'il ait exploré un domaine de température trop voisin du point de Néel. Nous avons étudié l'intervalle $300^{\circ}\text{K} - 500^{\circ}\text{K}$. La figure montre en outre les courbes de variation moment magnétique - composition calculées avec les deux hypothèses pour le Fe^3 : spin fort ou spin faible. L'expérience serait en faveur du spin faible.

Ce résultat est paradoxal car les degrés d'oxydation élevés des métaux de transition se trouvent plus facilement dans des états de spin faible, les degrés d'oxydation inférieurs se trouvant plus facilement dans des états de spin élevé. Cependant l'étude des propriétés magnétiques des phases $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$ et $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$ (§ 4.2.4 et 4.3) confirme les valeurs précédentes. Une possibilité consiste à admettre, dans le cadre de la théorie de GOODENOUGH (50), que le moment expérimental est supérieur au moment théorique car l'intégrale de transfert b est comprise entre les deux valeurs critiques

- b_c limite entre les électrons collectifs et les électrons localisés
- b_m limite entre magnétisme spontané et paramagnétisme de Pauli.

ce qui est compatible avec les propriétés électriques.

Conclusion

L'étude des propriétés magnétiques montre que :

- a) Les composés sont paramagnétiques à la température ambiante
- b) Les composés les plus oxydés présentent un ordre magnétique à basse température pour $3-x > 2,87$. Dans le domaine de la perovskite quadratique il apparaît une composante ferromagnétique faible pour une température de 226°K.
- c) La variation du moment magnétique avec l'écart à la stoechiométrie suggère un état de spin élevé pour Fe^4 et un état de spin faible pour Fe^3 tout au moins pour $3-x > 2,75$.

Chapitre IV - Etude des systèmes $A_{(1-y)}Sr_yFe_{(1-z)}M_zO_{3-x}$

A = Ca ou Ba

M = Al, Ga ou In

La pression joue un rôle important dans l'évolution de la série de polytypes qui va de la structure perovskite à la structure hexagonale. Dans les octaèdres partageant une face, la distance cation-cation est faible : la pression diminuant encore cette distance provoque une répulsion entre les cations et le passage à une structure où les octaèdres échangent des sommets.

Ne disposant pas de moyens de préparation sous haute pression, nous avons remplacé progressivement le baryum par le strontium puis le strontium par le calcium diminuant ainsi les distances réticulaires, ce qui doit être équivalent à une pression accrue.

4.1 - Bibliographie

La seule étude antérieure est celle de BRISI (43). Il trouve une solution solide continue entre $BaFeO_{3-x}$ et $SrFeO_{3-x}$ à laquelle il attribue une structure perovskite. L'introduction de baryum dans la maille de $SrFeO_{3-x}$ provoque une dilatation de celle-ci compte tenu de la taille de l'ion baryum.

4.2 - Système $Ba_{1-y}Sr_yFeO_{3-x}$

4.2.1 - *Préparation des échantillons*

La méthode utilisée est celle décrite au § 3.2.1. Les

composés les plus oxydés sont obtenus par chauffage à 960° sous une pression d'oxygène de 100 Atm. Ils sont ensuite traités à 900° sous des pressions d'oxygène variables.

4.2.2 - Diagramme de phases

L'étude du diagramme de phases en fonction de la composition chimique pour différents titres en baryum conduit au diagramme quaternaire de la figure 52.

En partant de BaFeO_{3-x} la substitution du baryum par le strontium fait passer à la perovskite type SrFeO_{3-x} par l'intermédiaire d'un domaine biphasé. A 900°, la transition s'observe pour une composition voisine de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{FeO}_3$. Cette composition correspond à la distance minimale d'approche de deux Fe^{4+} au-delà de laquelle la répulsion l'emporte et la structure change. Il n'apparaît pas d'autres polytypes entre BaFeO_{3-x} et la structure perovskite.

A l'autre extrémité de l'échelle des compositions, la substitution du baryum dans SrFeO_{3-x} dilate d'abord la maille perovskite et provoque une extension du domaine d'existence de la perovskite cubique (fig. 52). Pour les faibles concentrations en Fe^{4+} la variété quadratique P_Q avec $c/a < 1$ est remplacée par une variété P_Q' avec $c/a > 1$.

Le point le plus remarquable de ce diagramme est l'existence de la phase perovskite vers les fortes teneurs en baryum et en lacunes d'oxygène. Ce résultat s'explique par des considérations géométriques. Le facteur de tolérance de GOLDSCHMIDT $t = (r_o + r_A) / \sqrt{2} (r_o + r_B)$ est calculé en prenant pour les ions les rayons ioniques suivants :

$$\text{Sr}^{2+} = 1,27 \text{ \AA} ; \text{Ba}^{2+} = 1,43 ; \text{Fe}^{4+} = 0,60 ; \text{Fe}^{3+} = 0,67 ; \text{O}^{--} = 1,32.$$

En fonction de la composition chimique t se met sous la forme :

$$t = \frac{r_{\text{Ba}} (1-y) + r_{\text{Sr}} (y) + r_o}{\sqrt{2} [(2x) r_{\text{Fe}^{3+}} + (1-2x) r_{\text{Fe}^{4+}} + r_o]}$$

si on ne tient pas compte des perturbations introduites par les lacunes d'oxygène. Les lignes "isofacteurs" de tolérance sont reportées sur la figure 52. Le domaine de la perovskite correspond effectivement à la direction des "lignes de niveau". La raison en est que si le baryum augmente la taille des cations A, le remplacement de Fe^4 par Fe^3 augmente celle des cations B.

Remarque

En partant de $\text{BaFeO}_{3-x}\delta$ on s'attend à trouver entre ce composé et son homologue perovskite un intermédiaire, au moins, qui serait la variété γ , selon la séquence $cchh \rightarrow cch \rightarrow c$. Or il suffit d'une concentration très faible en ions Sr^{2+} pour que la synthèse de δ échoue ($\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}} < 0,95$). De faibles quantités de strontium provoquent donc le passage $\delta \rightarrow \gamma$. La phase δ est à la limite des conditions de stabilité de cette structure, ce qui explique son caractère metastable.

Conclusion

L'étude du diagramme quaternaire $\text{Ba}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$ a permis de mettre en évidence les faits suivants :

- il n'apparaît pas de variété polytype intermédiaire entre la structure type BaTiO_3 et la perovskite cubique.
- il se produit une nouvelle distorsion quadratique de la perovskite, avec $c/a = 1,013$ (dans le cas de $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{2,54}$), pour les faibles concentrations en Fe^4 et des titres en baryum compris entre 0,5 et 0,2.
- le domaine de la perovskite cubique prend une grande extension en relation avec l'allure de variation du facteur de tolérance en fonction de la composition.

4.2.3 - Etude des propriétés électriques

4.2.3.1 - Conductivité

Elle est étudiée en fonction de deux paramètres chimiques :

- la valeur de $3-x$

- le titre en baryum sur les sites A : $\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}}$

a) Etude de $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-x}$

La variation de la conductivité et de l'énergie d'activation (tableau IX) est la même que dans le cas de SrFeO_{3-x} . Cependant, pour une même valeur de $3-x$ l'énergie d'activation et la résistivité ont des valeurs supérieures. Le mécanisme de la conductivité est donc le même que dans le cas de SrFeO_{3-x} mais l'introduction de Ba^{2+} dans le réseau dilate la maille et de ce fait diminue la conductivité.

Tableau IX

$3-x$	2,88	2,77	2,665	2,615
E (eV)	0,109	0,147	0,305	0,36
σ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1,00	1,25	$2,06 \times 10^{-3}$	$1,96 \times 10^{-3}$
Structure	P	P	P	P

b) Influence du rapport $\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}}$

La concentration en Fe^{4+} a été choisie voisine de 65 %. La variation de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction du titre en baryum sont celles du tableau X. La transition entre la conductivité type BaFeO_{3-x} et celle de type SrFeO_{3-x} n'est pas brutale. On observe un passage progressif qui ne semble pas influencé par les limites de phases. Ce-

pendant la conductivité est plus sensible à l'introduction de strontium dans BaFeO_{3-x} qu'à la substitution inverse.

De la même manière, l'énergie d'activation diminue rapidement lorsqu'on substitue le baryum par le strontium sans toutefois présenter une transition brusque entre les deux types de comportement.

Tableau X



$\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}}$	$\frac{\text{Sr}}{\text{Ca}+\text{Sr}}$	E (eV)	$\sigma (\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1})$	Structure
1		0,29	$6 \cdot 10^{-4}$	H ex
0,9		0,27	$3,8 \cdot 10^{-2}$	H ex
0,8		0,20	$7 \cdot 10^{-2}$	H ex
0,6		0,143	0,142	H ex + P
0,4		0,117	2,06	P
0,1		0,07	5,1	P
	1	0,065	4	P _Q
	0,9	0,052	9,3	P _O
	0,7	0,047	20,8	P _Q
	0,6	0,030	17,8	P _O

Conclusion

L'étude de la variation de la conductivité et de l'énergie d'activation en fonction du rapport $\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}}$ montre qu'il n'existe pas de transition brutale entre les deux com-

portements mais que l'évolution est progressive. Cependant, la substitution du baryum par le strontium dans BaFeO_{3-x} introduit une perturbation plus importante que la substitution inverse.

4.2.3.2 - Constante diélectrique

L'étude du diagramme de phases met en évidence l'existence de deux variétés de perovskite quadratique : l'une avec $c/a < 1$ pourrait être antiferroélectrique, l'autre avec $c/a > 1$ pouvant être ferroélectrique. C'est la deuxième variété qui est étudiée ci-dessous à cause de l'analogie avec le titanate de baryum. Les mesures de constantes diélectriques et l'étude de leur variation en fonction de la température et de la fréquence ont été réalisées au laboratoire de l'infra-rouge lointain du Professeur HADNI.

a) Rappels

Un condensateur formé par un diélectrique parfait peut être représenté par le schéma a de la figure 53. Lorsque le diélectrique présente des pertes, le condensateur est équivalent au schéma b. On utilise alors une constante diélectrique complexe $\epsilon_r^* = \epsilon' - j\epsilon''$ où ϵ' représente la capacité C' , ϵ'' représentant la résistance additionnelle R .

b) Résultats

L'échantillon étudié a la composition $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{2,522}$. Sa constante diélectrique complexe varie avec la fréquence comme l'indique la figure 54. L'allure de ϵ' correspond à une relaxation du type du titanate de baryum. L'allure de ϵ'' correspond à une conductivité σ constante (avec $\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0}$) mais la relaxation apporte une composante additionnelle non négligeable entre 10^4 et 10^6 Hz, à température ordinaire. Lorsque la température augmente ϵ'' croît linéairement, par contre ϵ' semble tendre vers un maximum situé au-delà de 60° comme dans le titanate de baryum (fig. 55). Il n'a

pas été possible de mettre en évidence la polarisation par un cycle d'hysteresis à cause de la conductivité électrique trop importante. En éclairant la pastille avec un laser à gaz carbonique émettant vers 10μ un signal pyroélectrique peut être enregistré, mais comme il existe une composante thermoélectrique il est très difficile de faire la part des choses.

D'autre part, le spectre I.R. donne un coefficient qui augmente avec la température comme ϵ'' et avec la fréquence. Or K se met sous la forme $K = \frac{\sigma}{n\epsilon_0 C}$ d'où $K = \frac{\omega \epsilon''}{nC}$. Il apparaît donc une cause réelle d'absorption bien au-delà de la fréquence de relaxation.

Une étude sur $Ba_{0,9}Sr_{0,1}FeO_{2,565}$ donne des résultats similaires, la composante ϵ'' étant toujours importante.

Conclusion

Les mesures de constantes diélectriques ont permis de mettre en évidence les points suivants dans le cas des composés à faible concentration en Fe^{4+} .

- a) La constante diélectrique est très élevée (supérieure à 10^4) quelle que soit la valeur du rapport $\frac{Ba}{Ba+Sr}$. A titre de comparaison, celle du titanate de baryum vaut environ 1000 à 25° .
- b) Il existe une composante de la constante diélectrique complexe due à l'existence de la conductivité électrique.
- c) Dans le cas de la perovskite quadratique, il apparaît une relaxation comme dans le titanate de baryum mais l'existence d'une conductivité électrique n'a pas permis de mettre en évidence la polarisation spontanée.

Les constantes diélectriques élevées pourraient permettre des applications techniques à condition de pouvoir éliminer la composante due à la conductivité électrique.

4.2.4 - Etude des propriétés magnétiques

Une étude préalable montre que tous les composés sont paramagnétiques à la température ambiante.

La loi de Curie Weiss est suivie dans le domaine 30° - 200° . Les moments magnétiques calculés en fonction de la concentration en Fe^{4+} pour différents titres en baryum sont ceux de la figure 56 et du tableau XI.

Tableau XI

$\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}}$	3-x	μ_B	Structure
0,9	2,915	2,94	H ex
0,9	2,895	2,96	H ex
0,9	2,840	2,87	H ex
0,9	2,68	2,97	H ex + P
0,9	2,565	3,48	P
0,2	2,885	3,40	P
0,2	2,84	3,56	P
0,2	2,77	4,62	P
0,2	2,665	4,76	P
0,2	2,58	4,92	P
0,1	2,91	4,65	P
0,1	2,88	4,46	P
0,1	2,86	4,32	P
0,1	2,74	4,78	P _Q

$\frac{\text{Sr}}{\text{Sr}+\text{Ca}}$

0,9	2,895	4,24	P
0,9	2,87	4,18	P
0,9	2,84	4,12	P _Q
0,9	2,74	4,95	P _Q

Ces résultats dérivent bien par continuité des valeurs trouvées pour BaFeO_{3-x} γ et SrFeO_{3-x} .

a) Pour un titre en baryum de 0,9 Fe^4 et Fe^3 sont dans un état de spin faible pour $3-x > 2,80$, c'est-à-dire dans le domaine hexagonal 6 H type BaTiO_3 . Pour $3-x < 2,80$, c'est-à-dire dans le domaine de la perovskite cubique, le moment magnétique augmente avec la concentration en Fe^3 tout en restant cependant inférieur à 5,90, valeur théorique pour un état de spin élevé.

b) Lorsque le titre est 0,1, la variation du moment avec la composition est la même que pour SrFeO_{3-x} pour $3-x > 2,86$, ce qui indique que le fer se trouve dans les mêmes états de spin.

c) Les résultats trouvés pour $\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}} = 0,2$ sont intermédiaires entre les deux précédents, la structure étant perovskite sur toute l'étendue du domaine. Le Fe^4 serait dans un état de spin faible pour $3-x > 2,80$, alors que Fe^3 serait, au moins partiellement, à spin élevé. Par contre pour $3-x < 2,80$ Fe^3 et Fe^4 seraient dans un état de spin élevé. Or les paramètres cristallins augmentent avec l'écart à la stoechiométrie : le champ cristallin dû aux ions oxygène doit diminuer provoquant la transformation spin faible $\rightarrow$ spin élevé.

Pour des titres en baryum supérieurs ou égaux à 0,7, et inférieurs ou égaux à 0,1, les composés les plus oxydés ($3-x > 2,85$) présentent une transformation paramagnétisme $\rightleftharpoons$ antiferromagnétisme. La variation de la température de Néel

est étudiée en fonction du titre en baryum et de la concentration en Fe^{4+} . Les résultats sont ceux de la figure 57. La variation avec l'écart à la stoechiométrie est du même type que dans BaFeO_{3-x} et SrFeO_{3-x} . L'introduction de baryum dans SrFeO_{3-x} provoque une diminution de la température de transition à composition constante en relation avec la variation de paramètre qui diminue les interactions indirectes à 180° . La même variation est observée lors de la substitution du baryum dans BaFeO_{3-x} . L'interprétation est plus délicate car il existe plusieurs types d'interactions en relation avec les deux sites de fer.

Conclusion

L'étude du système $\text{Ba}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$ en fonction de $3-x$ et de la concentration en ions baryum a permis de mettre en évidence les points suivants :

- a) Il n'a pas été possible de caractériser de polytype entre la perovskite et le système hexagonal type BaTiO_3 6 H
- b) La perovskite cubique s'étend vers les faibles concentrations en Fe^{4+} lorsque le titre en baryum augmente. Il apparaît en outre une nouvelle déformation quadratique de la perovskite avec $c/a > 1$.
- c) Il n'y a pas un passage brusque de la conductivité de type BaFeO_{3-x} à celle de type SrFeO_{3-x} .
- d) Pour les titres en baryum élevés, Fe^{3+} et Fe^{4+} se trouvent dans des états de spin faible comme dans BaFeO_{3-x} . De même, pour les faibles concentrations en baryum la variation du moment magnétique avec la composition est la même que dans SrFeO_{3-x} (pour $y > 0,8$).

La substitution du baryum par le strontium et l'inverse provoque, pour un même degré d'oxydation moyen du fer, une diminution rapide de la température de Néel.

e) La phase P_Q , présente des propriétés diélectriques intéressantes caractérisées par une constante diélectrique très élevée ($3 \cdot 10^4$) mais avec une composante non négligeable due à la conductivité électrique.

4.3 - Etude du système $\text{Ca}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$

En adoptant un mode opératoire identique à celui du § 4.2., les résultats obtenus sont ceux de la figure 58. Lorsque le titre en calcium augmente, il se produit un léger déplacement du domaine biphasé $\alpha + P_Q$ vers les fortes concentrations en Fe^{4+} , alors que la limite $P_Q \rightleftharpoons P$ ne varie pratiquement pas. En outre, la concentration en Fe^{4+} diminue très rapidement lorsque le titre en strontium devient inférieur à 0,5. Les pressions d'oxygène utilisées sont trop basses pour avoir une oxydation satisfaisante. A 900° et pour une pression de 200 Bars il est en effet impossible d'oxyder $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. Des pressions plus importantes sont nécessaires. KANAMARU (51) a obtenu CaFeO_3 à 1100° pour une pression d'oxygène de 20 kbars.

L'étude des propriétés électriques pour une concentration en Fe^{4+} constante, en fonction du titre en strontium, montre que la conductivité ne subit qu'une faible diminution lorsqu'il diminue, il en est de même pour l'énergie d'activation (tableau X). D'après GOODENOUGH il peut se former une bande d'électrons collectifs lorsque la distance entre les ions est inférieure à une certaine distance critique. Lorsque cette distance est atteinte, une nouvelle diminution ne doit plus provoquer de variations importantes de conductivité.

La variation du moment magnétique en fonction de la concentration en Fe^{4+} pour un titre en strontium de 0,9 est la même que pour SrFeO_{3-x} , tout au moins en ce qui concerne les pro-

duits les plus oxydés. Cependant, pour $3-x < 2,80$ il se produit une brusque augmentation du moment magnétique suggérant la formation de Fe^3 de spin élevé (tableau XI).

Les composés avec un titre en strontium supérieur à 0,9 sont magnétiquement ordonnés au voisinage de la température de l'air liquide (fig. 57). La diminution de la température de Néel par rapport aux composés de même degré d'oxydation dans SrFeO_{3-x} s'interprète facilement si on admet la théorie de GOODENOUGH (50). La variation de T_N pour y voisin de 1 est en bon accord avec le diagramme de GOODENOUGH (fig. 59) pour les perovskites donnant T_N en fonction de l'intégrale de transfert b_π . Dans les différents cas étudiés ce paramètre doit être situé très près de la limite bc donc à la limite des états électrons collectifs, électrons localisés.

4.4 - Etude des systèmes $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{Fe}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_{3-x}$ avec $\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$

L'étude des propriétés des différentes phases du système $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$ a mis en évidence l'existence de composés présentant une constante diélectrique très élevée mais ayant une conductivité électrique non négligeable. Dans le but de bloquer cette conductivité il paraît intéressant de substituer le fer par un ion trivalent à structure électronique de gaz rare. $\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}$ sont successivement utilisés pour un titre en baryum de 0,4. La méthode de préparation est celle décrite au § 1.1.3.2.

4.4.1 - Diagramme de phases

a) Cas de Al^{3+}

Pour $z = 0,1$, quelle que soit la concentration en Fe^4 dans la gamme $2,50 \leq 3-x \leq 2,70$, la structure obtenue est perovskite cu-

bique. Cependant $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{2,50}$ ($a=3,973 \text{ \AA}$) ne peut être obtenu avec cette structure que pour une température inférieure à 800° par décomposition sous vide secondaire. Pour des températures supérieures, il apparaît la brownmillerite.

b) Cas de Ga^{3+}

Pour la même valeur de z les résultats sont les mêmes que précédemment. Comme dans le cas de l'aluminium, la perovskite ne contenant que Fe^{3+} ($a=3,984 \text{ \AA} \pm 0,02$) ne peut être obtenue que pour $\theta < 800^\circ$.

c) Cas de In^{3+}

Dans le but d'obtenir une déformation quadratique avec $c/a > 1$ des essais ont été effectués avec $z = 0,2$. Quelle que soit la valeur de $3-x$, il ne se forme que la perovskite cubique ($a=4,026 \text{ \AA}$ pour $3-x=2,50$). Une augmentation de la concentration en In^{3+} conduit à l'apparition de raies supplémentaires non identifiées pour $z = 0,4$ sans la déformation quadratique cependant.

Une étude de la variation de paramètres en fonction de l'écart à la stoechiométrie dans les trois cas (fig. 60) indique qu'il s'agit bien de composés non stoechiométriques du même type que BaFeO_{3-x} .

4.4.2 - Constante diélectrique

L'étude a été réalisée sur deux compositions suivantes :

$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{2,50}$ et $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_{2,50}$. Les valeurs trouvées à 20° pour ϵ' et ϵ'' sont les suivantes :

1er échantillon $\epsilon' = 13$
 $\epsilon'' = 0,8$

2ème échantillon $\epsilon' = 17$
 $\epsilon'' = 8,5$

Dans le cas du composé substitué au gallium la variation de ϵ' et ϵ'' en fonction de la température est donnée sur la figure 61. ϵ' augmente avec la température comme dans le cas de BaTiO_3 , ce qui pourrait indiquer l'existence d'une température de Curie. Cependant, pour les deux compositions étudiées ϵ' est très inférieure à celle trouvée avant substitution. Cette diminution est-elle due à la substitution du fer ou à la disparition de Fe^{4+} ? Une étude plus complète est nécessaire pour pouvoir répondre à cette question.

4.4.3 - Propriétés magnétiques

$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{O}_{2,50}$ et $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,8}\text{In}_{0,2}\text{O}_{2,50}$ sont paramagnétiques à la température ambiante. La variation de la susceptibilité en fonction de la température est trop faible pour déterminer le moment magnétique avec précision.

$\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Fe}_{0,9}\text{Al}_{0,1}\text{O}_{2,50}$ serait ferromagnétique faible avec une aimantation à saturation de $1,25 \mu\text{em/g}$ à la température ambiante. La température de Curie est de 673° et ne peut donc être attribuée à des traces de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\theta_c = 452^\circ$). Ce phénomène peut s'expliquer par un ordre $\text{Fe}^{3+}\text{-Al}^{3+}$ ou par un couplage antisymétrique.

Conclusion

L'étude des systèmes $\text{Ba}_{(1-y)}\text{Sr}_y\text{Fe}_{(1-z)}\text{M}_z\text{O}_{3-x}$ a permis de montrer que :

- a) Tous les composés ont une structure perovskite cubique y compris ceux où le fer est entièrement trivalent
- b) Dans ce dernier cas, une mesure de la constante diélectrique complexe montre que la conductivité est très faible (de l'ordre de 10^8 Mho) mais que la composante réelle de la constante diélectrique a considérablement diminuée aussi ($\epsilon' \approx 20$). Une étude systématique en fonction du titre en alcalino terreux, du titre en fer et de la concentration en Fe^{4+} , semble donc nécessaire.
- c) Les composés trivalents substitués à l'indium ou au gallium sont paramagnétiques à la température ambiante. Celui substitué à l'aluminium est ferromagnétique faible avec $\theta_c = 673^\circ$.

CHAPITRE V - ETUDE DU SYSTEME BaCoO_2 - $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$

5.1 - Travaux antérieurs

5.1.1 - WARD et ses collaborateurs (44, 45) préparent $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ par calcination dans un creuset de Pt, sous atmosphère d'oxygène, d'un mélange intime de nitrate de cobalt et de nitrate de baryum, à des températures comprises entre 500° et 1300° .

5.1.2 - *Diagramme de phases*

Selon la teneur en oxygène, fonction de la température de préparation, trois phases sont mises en évidence.

Par calcination à 650° le produit obtenu se formule $\text{BaCoO}_{2,72}$ et son diagramme de diffraction peut s'indexer dans une maille cubique avec $a = 4,82 \text{ \AA}$ (44). En réalité la structure déterminée sur un monocristal de composition $\text{BaCoO}_{2,85}$ (45) est hexagonale avec un groupe probable P_{6_3}/m . Les paramètres sont :



Si le composé préparé à 650° est chauffé à 900° , il apparaît une phase nouvelle de formule $\text{BaCoO}_{2,31}$ dont la structure n'est pas déterminée (44). Par chauffage prolongé à 1300° , il se forme une troisième phase de composition $\text{BaCoO}_{2,23}$ et de structure perovskite avec $a = 4,072 \text{ \AA}$ (44).

5.1.3 - Propriétés magnétiques et électriques

A notre connaissance aucune étude n'a été réalisée.

5.2 - Diagramme de phases

5.2.1 - Préparation des échantillons

Le produit de départ, préparé comme décrit au § 1.1.4, est placé sous des pressions d'oxygène variables à 905°. Le degré d'oxydation du cobalt est déterminé par la méthode du § 1.2.2.

5.2.2 - Etude du diagramme de phases

Comme dans le cas des composés BaFeO_{3-x} le mode opératoire modifie l'allure du diagramme de phases.

a) Produits de départ calcinés à température élevée (1200°)

Le diagramme de phases obtenu en fonction de l'écart à la stoechiométrie est celui de la figure 62 a. 6 monophasés sont mises en évidence

- une variété λ , pour $3-\lambda > 2,85$ qui est la variété hexagonale signalée par WARD (45)
- une phase η , pour $2,52 < 3-\lambda < 2,575$, indexable dans le système hexagonal
- une phase δ , pour $2,43 < 3-\lambda < 2,49$, indexable dans le système hexagonal
- une phase γ , pour $2,10 < 3-\lambda < 2,23$, indexable dans le système hexagonal
- une phase β , pour $3-\lambda \approx 2,07$ de type brownmillerite
- BaCoO_2 de structure hexagonale (53)

De plus, entre BaCoO_2 et β il doit exister une phase intermédiaire mais elle a toujours été obtenue à l'état de mélange avec BaCoO_2 .

b) Produits de départ calcinés à basse température (900°)

Seul le diagramme relatif aux composés les plus oxydés est modifié (fig. 62b). La phase qui apparaît pour $2,83 < 3-\lambda < 2,93$ peut être obtenue par déformation de la maille hexagonale λ .

Conclusion

Comme dans le cas de BaFeO_{3-x} la nature des produits de départ influence l'allure du diagramme de phases. Cependant la modification est moins importante que dans le cas précédent.

5.2.3 - Etude cristallographique des différentes phases obtenues

5.2.3.1 - Phase λ et sa déformation λ'

a) le diagramme de poudre de $\text{BaCoO}_{2,95}$ s'indexe dans la maille hexagonale type 2 H avec $a = 5,640 \text{ \AA}$
 $c = 4,753 \text{ \AA}$

Ces résultats sont ceux du tableau XII.

Tableau XII

hkl	d _{calc}	d _{mes}	I _{mes}
011	3,406	3,407	95
110	2,820	2,821	100
002	2,376	2,374	37
021	2,172	2,173	95
012	2,137	2,139	72
112	1,817	1,815	25
121	1,721	1,720	65
022	1,703	1,703	64
030	1,628	1,628	43
013	1,507	1,509	31
212	1,458	1,459	50
220	1,410	1,409	40

Les paramètres trouvés sont différents de ceux de WARD mais il faut rappeler que cet auteur a obtenu un monocristal contenant du potassium. La structure élucidée par WARD consiste en un empilement d'octaèdres CoO_6 échangeant tous des faces comme dans CsNiCl_3 ; c'est le type 2 L ou 2 H.

b) Deux indexations ont donné des résultats équivalents pour $\text{BaCoO}_{2,93}$ ^{2'} :

- soit une maille monoclinique avec

a = 5,640 Å	°
b = 4,758 Å	°
c = 5,626 Å	°

 $\beta = 119^\circ, 898$
- soit une maille orthohexagonale avec

a = 9,780 Å	°
b = 5,626 Å	°
c = 4,758 Å	°

L'angle β étant très voisin de 120° , il semble que la solution orthohexagonale soit plus probable. Les résultats sont ceux du tableau XIII.

Tableau XIII

HKL	d _{calc}	d _{mes}	I _{mes}
111	3,405	3,408	100
310	2,821	2,824	90
020	2,813	2,816	72
002	2,379	2,378	22
401	2,175	2,174	75
221	2,170	2,170	65
112	2,138	2,138	48
312	1,818	1,815	12
421	1,721	1,721	35
131	1,718	1,717	31
222	1,703	1,704	33
600	1,630	1,629	19
330	1,626	1,625	16
113	1,508	1,509	17
512	1,459	1,460	25
132	1,456	1,457	22
620	1,410	1,411	15
040	1,407	1,406	14

Les indices de la maille orthohexagonale sont obtenus à partir de ceux de la maille hexagonale déformée par la relation :

$$\begin{pmatrix} H \\ K \\ L \end{pmatrix}_O = M_{OH} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_H$$

avec

$$M_{OH} = \begin{vmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Lorsque l'écart à la stoechiométrie augmente dans la phase λ' la maille se dilate dans les 3 dimensions comme dans tous les cas étudiés précédemment.

Formule	a (Å)	b (Å)	c (Å)
BaCoO _{2,95} *	9,768	5,640	4,750
BaCoO _{2,93}	9,780	5,627	4,758
BaCoO _{2,83}	9,805	5,631	4,764

* Cette maille ne présente pas la déformation orthohexagonale.

5.2.3.2 - Etude des phases γ , δ , η

a) Phase η

Les raies du type hk0 de la phase λ ne subissant pas de déplacement important une indexation hexagonale est recherchée.

Les paramètres trouvés sont $a = 5,65 \text{ Å}$
 $c = 16,57 \text{ Å}$ d'où $c/a = 2,93$

Le diagramme de poudre est celui du tableau XIV.

Tableau XIV

hkl	d_{calc}	d_{mes}	I_{mes}
100	4,893	4,889	3
103	3,662	3,661	11,5
104	3,162	3,163	62
110	2,825	2,826	100
200	2,446	2,442	2
007	2,367	2,367	10,5
203	2,237	2,235	20
107	2,123	2,127	13
204	2,106	2,106	42
205	1,968	1,967	6,5
108	1,907	1,895	6
117	1,814	1,814	10
213	1,754	1,751	4
109	1,723	1,713	15
214	1,689	1,688	27
300	1,631	1,629	28
217	1,457	1,456	10
1011	1,440	1,439	6,5
220	1,412	1,411	21

Ceci correspondrait à une périodicité de 7 plans le long de l'axe c. Avec $n = 7$, il vient $c/a = 0,4108 n$ au lieu de 0,4107 : l'accord est satisfaisant.

b) Phase δ

Pour les mêmes raisons que précédemment une structure hexagonale a été choisie avec : $a = 5,67 \text{ \AA}$, $c/a = 5,05$
 $c = 28,65 \text{ \AA}$

ce qui correspondrait à une périodicité de 12 plans le long de l'axe c et à $c/a = 0,420 n$.

Le diagramme de poudre est celui du tableau XV.

Tableau XV

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_{mes}
1 0 4	4,05	4,04	2
1 0 5	3,728	3,720	8
1 0 6	3,423	3,413	10
1 0 7	3,144	3,134	67
0 0 10	2,865	2,865	8
1 1 0	2,835	2,836	100
2 0 0	2,455	2,462	6
2 0 3	2,378	2,371	12
2 0 4	2,322	2,314	3
1 0 11	2,300	2,286	3
2 0 5	2,256	2,248	18
2 0 6	2,183	2,173	5
1 0 12	2,147	2,133	9
2 0 7	2,105	2,100	49
1 1 10	2,015	2,016	6
1 0 13	2,010	2,006	11
1 0 14	1,889	1,886	4
2 1 0	1,856	1,856	8
2 1 3	1,822	1,817	2
0 0 16	1,790	1,792	2
2 1 5	1,765	1,763	3
2 1 6	1,730	1,726	12
2 0 12	1,711	1,706	28
2 1 7	1,690	1,688	2
2 1 8	1,640	1,644	2
3 0 0	1,637	1,634	29
2 0 14	1,572	1,565	7
2 1 10	1,557	1,552	3
3 0 6	1,548		

2 0 15	1,508	}	1,506	3
0 0 19	1,507			
2 1 12	1,465		1,461	8
1 0 19	1,441		1,435	9
2 2 0	1,417		1,418	25

c) phase γ

Pour les mêmes raisons que dans les deux cas précédents, le diagramme de poudre peut s'indexer dans une maille hexagonale avec :

$$\begin{array}{lcl}
 a = 5,885 \overset{\circ}{\text{A}} & & \\
 c = 36,30 \overset{\circ}{\text{A}} & c/a = 6,168 &
 \end{array}$$

ce qui correspond à une périodicité de 15 plans le long de l'axe c et à $c/a = 0,4112$ n. Les résultats sont ceux du tableau XVI.

Tableau XVI

h k l	d_{calc}	d_{mes}	I_{mes}
1 0 5	4,17	4,18	14
1 0 8	3,389	3,383	9
0 0 11	3,300	3,322	4
1 0 10	2,956	2,947	89
1 1 0	2,942	2,942	100
1 1 2	2,904	2,899	6
0 0 14	2,593	2,592	9
2 0 5	2,404	2,395	11
2 0 8	2,222	2,220	6
2 0 10	2,085	2,078	2
1 0 16	2,072	2,063	10
1 1 14	1,945	1,945	9
2 1 5	1,862	1,859	4

2 1 6	1,836	1,847	5
2 0 15	1,755	1,760	5
3 0 0	1,698	1,694	16
3 0 3	1,682	1,687	9
1 2 12	1,625	1,620	8
3 0 11	1,510	1,514	2
1 2 15	1,507	1,503	5
2 2 2	1,466	1,463	8
0 3 14	1,421	1,420	4,5

Remarque

L'étude des phases γ , δ et n n'est que partielle.
 Une recherche des groupes d'espace par microdiffraction électronique est envisagée pour confirmer les différentes indexations proposées.

5.2.3.3 - Etude de la phase β

Le cliché de poudre est très différent de ceux obtenus précédemment : il est isotype de celui de $\text{BaFeO}_{2,50}$. Cette structure est adoptée avec comme paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 5,88 \text{ \AA} \\ b &= 16,39 \text{ \AA} \\ c &= 5,77 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le diagramme est celui du tableau XVII.

Tableau XVII

h k l	d _{calc}	d _{mes}	I _{mes}
1 0 1	4,12	4,15	10
1 3 0	4,00	4,02	25
1 4 0	3,362	3,376	1
0 4 1	3,340	3,330	1
0 5 0	3,274	3,240	2
2 0 0	2,940	2,937	35
1 4 1	2,905	2,905	100
0 0 2	2,885	2,885	99
2 2 0	2,767	2,767	22
2 4 0	2,389	2,396	25
1 3 2	2,340	2,311	4
1 6 1	2,277	2,290	4
2 4 1	2,207	2,213	2
2 0 2	2,060	2,075	10
2 1 2	2,043	2,042	2
2 6 0	2,001	2,010	20
2 2 2	1,997		
0 2 3	1,872	1,869	2
2 4 2	1,840	1,841	3
0 3 3	1,814	1,812	3
3 2 1	1,810	1,803	2
3 4 1	1,691	1,692	6
3 5 0	1,682	1,685	9
2 8 0	1,681	1,681	9
2 6 2	1,644	1,650	3
3 0 2	1,621	1,623	4
2 8 1	1,614	1,613	7
4 0 0	1,470	1,468	3
3 7 1	1,455	1,460	3
2 8 2	1,452	1,450	2
1 7 3	1,441	1,440	1

Il serait intéressant d'étudier ce composé à l'aide de la diffraction neutronique afin de déterminer la répartition des lacunes d'oxygène. La formule est en effet $\text{BaCoO}_{2,07}$ au lieu de $\text{BaCoO}_{2,50}$ qui correspondrait à une composition analogue à celle de la brownmillerite. Il s'agit donc d'un composé fortement lacunaire (il manque environ 1 oxygène sur 5) par rapport à $\text{BaFeO}_{2,50}$ qui est déjà lui-même du type lacunaire ordonné avec réarrangement.

Remarque

Le diagramme de poudre de BaCoO_2 est le même que celui donné par SPITSBERGEN (53). La structure est donc hexagonale avec

$$a = 5,85 \text{ \AA}$$

$$c = 6,73 \text{ \AA}$$

Conclusions

L'étude cristallographique du système $\text{BaCoO}_2 - \text{BaCoO}_3$ a mis en évidence les points suivants :

- a) Comme dans le cas de BaFeO_{3-x} , l'allure du diagramme de phases dépend des conditions expérimentales ;
- b) Six monophases sont caractérisées en relation avec l'écart à la stoechiométrie. Le point le plus notable est la formation d'un composé de structure brownmillerite et de formule $\text{BaCoO}_{2,07}$. Une étude plus approfondie est nécessaire pour vérifier la structure hexagonale des phases intermédiaires et pour déterminer la répartition des lacunes dans $\text{BaCoO}_{2,07}$.

5.3 - Etude des propriétés électriques

5.3.1 - Conductivité

5.3.1.1 - Influence de la température

Dans le domaine $20^{\circ} - 300^{\circ}$, la conductivité suit une loi exponentielle quelle que soit la composition chimique (fig. 63). Il s'agit donc, comme dans le cas de BaFeO_{3-x} d'une conductivité thermiquement activée.

5.3.1.2 - Influence de la composition

Les figures 64 et 65 montrent l'évolution de la conductivité et de l'énergie d'activation avec le degré d'oxydation moyen du cobalt.

a) Dans le domaine $\text{BaCoO}_{2,50} - \text{BaCoO}_3$ la conductivité passe par un maximum pour une composition voisine de $\text{BaCoO}_{2,75}$, alors que dans le domaine $\text{BaCoO}_2 - \text{BaCoO}_{2,50}$ sa variation n'est pas significative.

b) La courbe de variation de l'énergie d'activation présente deux minimums pour des compositions proches de $\text{BaCoO}_{2,75}$ et $\text{BaCoO}_{2,25}$.

Comme dans le cas du système $\text{BaFeO}_{2,50} - \text{BaFeO}_{3-x}$, la conductivité et l'énergie d'activation ne sont pas perturbées par les changements de phases : sans doute parce que la composition chimique ne subit que de faibles variations d'une phase à l'autre, et que les structures de ces différentes phases sont fréquemment apparentées.

La variation de σ et de E est caractéristique d'après JONKER (31) du mécanisme de conductivité par sauts. Cependant les valeurs sont du même ordre de grandeur que dans SrFeO_{3-x} . Le système $\text{BaCoO}_2 - \text{BaCoO}_3$ tend donc vers la limite des états

"électrons collectifs - électrons localisés", bien que l'allure des variations de σ et de E et le paramagnétisme de LANGEVIN (§ 5.4) soient caractéristiques des semi-conducteurs par sauts ou par petits polarons.

5.3.2 - Pouvoir thermoélectrique

Dans le domaine de températures étudié ($20^\circ - 300^\circ$) le coefficient Seebeck varie linéairement avec $1/T$. Il pourrait y avoir un piégeage des porteurs par les défauts, comme dans le cas de $\text{BaFeO}_{3-\delta}$.

L'influence de la composition ne peut s'interpréter d'une manière simple comme dans le cas de BaFeO_{3-x} . Cette complexité est peut-être due à l'existence de faibles quantités de CoO ou de Co_3O_4 , non décelables aux rayons X, mais suffisantes pour perturber la valeur de α_a . Les résultats sont ceux du tableau XVIII.

Tableau XVIII

$3-\lambda$	α_a ($\mu\text{V}/^\circ\text{C}$) à 40°	Structure
2,97	-65	λ
2,90	-45	λ'
2,84	+ 5	$\lambda' + \eta$
2,71	- 5	$\lambda' + \eta$
2,56	-54	η
2,53	-15	η
2,49	-98	δ
2,46	+62	δ
2,41	+30	$\delta + \gamma$

2,35	+ 30	$\delta + \gamma$
2,23	+ 40	γ
2,13	-138	γ
2,07	+ 65	β

Conclusions

Les propriétés électriques montrent que $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ est, comme SrFeO_{3-x} , à la limite des états "électrons collectifs - électrons localisés", la variation de σ et de E avec la composition se rapprochant plus d'un état à électrons localisés. Le pouvoir thermoélectrique dépend de la température mais sa variation avec la composition n'a pu être interprétée avec les théories connues.

5.4 - Propriétés magnétiques

5.4.1 - Etude des phases λ , η et δ

La variation de l'aimantation en fonction du champ montre que, quelle que soit la composition chimique, les 3 phases sont paramagnétiques à la température ambiante. De même la loi de Curie Weiss est vérifiée dans un domaine de températures $80^\circ\text{K} - 400^\circ\text{K}$, avec des températures de Curie paramagnétiques positives (de l'ordre de 60 à 80°K), ce qui indique des interactions ferromagnétiques prédominantes. Aucun ordre magnétique n'a pu être mis en évidence au-dessus de 80°K .

La variation du moment magnétique en fonction de la composition est celle de la figure 66. Les valeurs sont inférieures à celles trouvées dans le cas du système $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\lambda}$ (34).

Le moment magnétique de BaCoO_3 , déterminé par extrapolation, est de $1,90 \mu_B$, c'est-à-dire très proche de la valeur théorique $1,78 \mu_B$ caractéristique du Co^{4+} bas spin. La structure électronique du cobalt dans BaCoO_3 est donc $t_{2g}^5 e_g^0$.

L'extrapolation est plus aléatoire dans le cas de $\text{BaCoO}_{2,50}$ mais l'allure de variation du moment magnétique en fonction de la composition suggère que l'ion Co^{3+} se trouve, au moins partiellement, dans un état de spin élevé.

5.4.2 - Etude de la phase γ

L'étude de l'aimantation en fonction du champ à la température ambiante met en évidence l'existence d'une composante ferromagnétique faible ($0,23 \text{ uem/g}$ pour une composition $\text{BaCoO}_{2,13}$). La température de Curie est de 185° (fig. 67).

Il pourrait s'agir d'un ferromagnétisme faible. La variation de l'aimantation à saturation en fonction de la température n'est pas suffisamment caractéristique pour conclure à un couplage antisymétrique de DZIALOSHINSKI ou à une anisotropie locale dissymétrique.

5.4.3 - Etude de la phase β

$\text{BaCoO}_{2,07}$ est antiferromagnétique avec une température de Néel de 54° (fig.67). Si le composé est chauffé au-dessus de 90° la courbe thermomagnétique n'est plus réversible et il apparaît une composante ferromagnétique faible dont la valeur à 20° augmente avec la température de chauffage ($0,05 \text{ uem/g}$ pour 135° ; $0,15 \text{ uem/g}$ pour 170°). La température de Curie ferromagnétique est alors de 68° .

Deux explications sont possibles :

- a) Il apparaît progressivement un ordre entre Co^{2+} et Co^{3+} sur les deux sites possibles (en admettant la structure type brownmillerite)
- b) Il se forme un angle entre les deux sous-réseaux antiferromagnétiques.

Conclusion

L'étude magnétique montre que :

- a) Les phases λ , η et δ sont paramagnétiques dans le domaine de températures étudié. Dans le cas de BaCoO_3 le cobalt se trouve dans un état de spin faible. Lorsque l'écart à la stoechiométrie augmente, le cobalt trivalent formé est, au moins partiellement, dans un état de spin fort.
- b) La phase γ est ferromagnétique faible avec une température de Curie de 185° .
- c) Dans le cas de β il existe un ordre antiferromagnétique avec $T_N = 54^\circ$. Cependant, lorsque la température de chauffage est supérieure à 90° , il apparaît un ferromagnétisme faible avec $\theta_c = 68^\circ$.

CONCLUSION

Ce travail montre que l'écart à la stoechiométrie, dans les composés de formule AMO_{3-x} détermine les différentes propriétés, qu'il s'agisse des diagrammes de phases, des propriétés électriques, diélectriques et magnétiques.

1 - Diagrammes de phases

a) L'étude analytique et cristallographique du système $\text{BaFeO}_{2,50} - \text{BaFeO}_{3-x}$ permet de vérifier l'existence de deux composés stables lorsque l'atmosphère réactionnelle est anhydre : $\text{BaFeO}_{2,50}$ α et BaFeO_{3-x} γ . Une faible non-stoechiométrie est mise en évidence dans α , la structure étant orthorhombique, isomorphe de la brownmillerite ; la non-stoechiométrie s'étend jusqu'à $2,50 + y = 2,525$. La limite inférieure d'existence de la phase γ est précisée : elle est telle que $2,69 \geq 3-x$.

En présence de traces de vapeur d'eau apparaissent deux phases nouvelles métastables : l'une β , à la pression atmosphérique, est de structure perovskite quadratique avec une maille double, sa composition chimique variable la situant entre α et γ ; l'autre δ , sous des pressions d'oxygène supérieures à 30 bars, est une variété polytype de BaFeO_{3-x} γ . Sa structure, déterminée par des mesures d'intensités de rayons X et des considérations géométriques, est hexagonale avec une séquence selon l'axe c : (chhc) x 3. C'est également une variété non stoechiométrique qui se transforme irréversiblement en γ à 720° sous une pression d'oxygène de 1 bar. La non-stoechiométrie, déterminée par des mesures de paramètres et de densité, est due à

des lacunes d'oxygène, dans les composés les plus oxydés.

b) Dans le cas du système $\text{SrFeO}_{2,50}$ - SrFeO_{3-x} le diagramme de phases trouvé confirme les résultats antérieurs. Il n'existerait donc pas de non-stoechiométrie dans $\text{SrFeO}_{2,50}$ α .

Une étude du système quaternaire $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$ montre que le domaine d'existence de la perovskite cubique subit une importante extension vers les faibles concentrations en Fe^4 et les faibles valeurs de y , en accord avec la variation du facteur de tolérance de GOLDSCHMITT. De plus, il apparaît une nouvelle variété perovskite quadratique avec $c/a > 1$ pour $0,5 > \frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}} > 0,15$ et des concentrations en Fe^4 inférieures à 20 %.

Lorsque dans un produit de formule $\text{Ba}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{FeO}_{3-x}$ le fer est partiellement substitué par un cation trivalent (Al^{3+} , Ga^{3+} ou In^{3+}) la structure perovskite cubique subsiste jusqu'aux composés entièrement ferriques.

L'aptitude à l'oxydation dans la série Ca-Sr-Ba passe par un maximum pour le strontium. Ceci est à rapprocher de la théorie de SCHMITZ-DUMONT (58) sur la stabilité des combinaisons complexes dans la série Li-Cs où l'on note un optimum au niveau du potassium.

c) Dans le système BaCoO_2 - BaCoO_3 6 monophases sont caractérisées. Le point le plus remarquable étant la formation d'un composé de structure orthorhombique type brownmillerite de formule $\text{BaCoO}_{2,07}$, c'est-à-dire très fortement lacunaire en oxygène.

2 - Propriétés électriques

a) Les propriétés électriques des différents systèmes sont caractérisées par le passage progressif d'une conductivité par sauts, ou par électrons localisés, dans le cas de BaFeO_{3-x} , à une con-

ductivité limite entre les états "électrons localisés" - "électrons collectifs" en ce qui concerne SrFeO_{3-x} . Le comportement de $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ est intermédiaire puisque la résistivité est faible, sans doute grâce à un recouvrement plus important des orbitales eg des ions cobalt situés dans des octaédres échangeant une face, mais elle est minimum de même que l'énergie d'activation, lorsque le rapport des ions hétérovalents tend vers 1, comme pour BaFeO_{3-x} .

b) L'étude des propriétés diélectriques de quelques phases du système $\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y\text{FeO}_{3-x}$ a révélé des constantes diélectriques très élevées ($\approx 3 \cdot 10^4$) mais avec une conductivité non négligeable. La substitution du fer dans les composés entièrement ferriques conduit à des produits isolants mais à faibles constantes diélectriques.

3 - Propriétés magnétiques

L'étude de la variation du moment magnétique avec la composition montre que Fe^4 et Co^4 se trouvent dans un état de spin faible dans les oxydes ternaires de baryum. Fe^3 serait bas spin, Co^3 étant, au moins partiellement, haut spin dans les mêmes composés.

SrFeO_3 présente un moment magnétique anormalement élevé que GOODENOUGH attribue à l'existence d'une étroite bande d'électrons collectifs. La valeur trouvée par extrapolation, plus faible que celle de MAC CHESNEY, est en accord avec Fe^4 dans un état de spin élevé. Lorsque l'écart à la stoechiométrie augmente, le moment magnétique diminue suggérant, soit la formation de Fe^3 bas spin, soit le passage progressif de Fe^4 à un état bas spin, Fe^3 étant alors haut spin.

Dans les composés magnétiquement ordonnés, la température de Néel est fortement influencée par l'écart à la stoechiométrie,

en relation avec la diminution des échanges directs et indirects, provoquée par l'augmentation des paramètres cristallins et l'introduction de nombreuses lacunes d'oxygène.

L'emploi simultané des mesures électriques et magnétiques permet une approche de la connaissance des liaisons Fe-O dans une gamme de composés similaires. En particulier, dans le cas de SrFeO_{3-x} faiblement substitué au calcium, on montre que cette liaison est caractérisée par une intégrale de transfert b_π comprise entre les valeurs critiques b_c (limite entre "électrons collectifs" et "électrons localisés" et b_m (limite entre les paramagnétismes de LANGEVIN et de PAULI). Cependant, à la composition SrFeO_3 b_π est très proche de b_c . Dans de nombreux autres cas, les conclusions sont moins avancées car les structures sont plus complexes et les interprétations plus difficiles.

ANNEXE I

Etude du Système $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_{3-\lambda}$

Aucune étude antérieure n'a été effectuée sur ce sujet. Il ne s'agit ici que d'un travail partiel portant sur les composés les plus oxydés. Le mode opératoire est légèrement différent des précédents. Les meilleurs résultats ont été obtenus par oxydation de mélanges $\text{BaO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$ à 900° sous des pressions d'oxygène de 150 atm.

Le diagramme de phases obtenu en fonction du titre en cobalt est celui de la figure 68 a. Il apparaît que le domaine d'existence de la phase type BaFeO_{3-x} γ est très limité puisque pour 10 % de cobalt elle n'apparaît pratiquement plus. A l'autre extrémité au contraire la variété $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ δ subsiste à l'état de monophasé jusqu'à 70 % de cobalt.

Pour des concentrations en cobalt comprises entre 10 % et 40 %, il apparaît une phase nouvelle dont le cliché de rayons X est identique à celui de la phase BaFeO_{3-u} δ . Les deux structures doivent donc être identiques. Ceci n'infirme pas la solution proposée pour BaFeO_{3-u} δ . Dans BaFeO_{3-x} γ en effet la séquence selon l'axe c est (cch) x 2, dans $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ δ elle est h : la phase nouvelle qui apparaît doit avoir une séquence intermédiaire entre les deux précédentes. La solution proposée pour BaFeO_{3-u} δ , (chhc) x 3, répond bien à ce critère.

Le diagramme établi en se plaçant dans les conditions de formation de BaFeO_{3-u} δ est celui de la figure 68 b. Le domaine de structure type $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ δ s'étend vers les faibles

concentrations en cobalt et il n'apparaît pas, dans les conditions expérimentales utilisées, de variété intermédiaire entre $(chhc) \times 3$ et h sans doute à cause de différences de stabilité trop faibles entre les différents intermédiaires possibles.

Remarques

a) Dans de nombreux cas les clichés de diffraction obtenus pour les concentrations moyennes en cobalt furent de mauvaise qualité. Seules les raies de type $hk0$ étaient nettes. Un phénomène similaire a déjà été signalé dans Li_2SnO_3 (54) ; il proviendrait d'un défaut d'empilement le long de l'axe c .

b) Il semble que le diagramme obtenu ne soit pas le seul possible et qu'il apparaisse des phases nouvelles dans des conditions expérimentales légèrement différentes.

Conclusion

L'étude du système $Ba(Fe_{1-y}Co_y)O_{3-\lambda}$ faite sur les composés les plus oxydés a permis de mettre en évidence 3 domaines monophasés.

- pour $1 \geq y \geq 0,7$ la structure est celle de $BaCoO_{3-\lambda}$ ²
- pour $0,4 > y > 0,1$ la structure est isotype de celle de $BaFeO_{3-u}$ ^δ
- la monophase de type $BaFeO_{3-x}$ ^γ a un domaine d'existence pratiquement linéaire.

Il serait intéressant de refaire le même diagramme pour des degrés d'oxydation moyens différents. Une étude préliminaire a, en effet, mis en évidence l'apparition de nouvelles phases.

ANNEXE II

Etude du système BaNiO_2 - BaNiO_{3-x}

1 - Travaux antérieurs

1.1 - Préparation

LANDER (46) prépare BaNiO_3 par calcination d'un mélange équimoléculaire $\text{BaO}_2 + \text{NiO}$ ou $\text{Ba(OH)}_2 + \text{NiO}$, à 700° dans un courant d'oxygène. La formule du composé obtenu est $\text{BaNiO}_{2,95}$. La première méthode a été reprise par VILTANGE (47) mais avec un rapport molaire 1,5/1. Le spectre I.R. met malgré tout en évidence les bandes de NiO quelle que soit la température de la réaction.

GUSHEE (9) calcine à l'air des mélanges $\text{Ba(NO}_3)_2 + \text{NiCO}_3$ ou $\text{Ba(NO}_3)_2 + \text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Les résultats de l'analyse chimique donnent alors comme formule approximativement $\text{BaNiO}_{2,50}$. KRISCHNER (48) oxyde, dans un courant d'oxygène à des températures comprises entre 450° et 600° , BaNiO_2 préparé par décomposition sous vide à 970° d'un mélange $\text{BaCO}_3 + \text{NiO}$.

1.2 - Diagramme de phases

LANDER (49) décrit 3 composés :

- BaNiO_3 de structure hexagonale $\begin{matrix} a=5,58 \text{ \AA} \\ c=4,832 \text{ \AA} \end{matrix}$ $c/a = 0,866$

- $\text{Ba}_3\text{Ni}_3\text{O}_8$ de structure hexagonale mais avec des paramètres légèrement différents $\begin{matrix} a=5,72 \text{ \AA} \\ c=4,30 \text{ \AA} \end{matrix}$ $c/a = 0,753$

- $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ de structure non déterminée

KRISCHNER (48), par décomposition de BaNiO_3 à des températures comprises entre 750° et 1100° , met en évidence un composé BaNiO_x dont la composition varie entre $\text{BaNiO}_{2,73}$ et $\text{BaNiO}_{2,55}$ sans changement de structure. Le diagramme de rayons X peut s'interpréter avec une structure hexagonale de paramètres

$$\begin{aligned} a &= 5,705 \text{ \AA} \\ c &= 4,335 \text{ \AA} \quad c/a = 0,757 \text{ pour } x = 2,73. \end{aligned}$$

Mais pour interpréter les intensités de diffraction il faut utiliser une maille multiple avec $a' = 9,85 \text{ \AA} \quad (a\sqrt{3})$

$$c' = 13,0 \text{ \AA} \quad (3c)$$

Le groupe d'espace serait alors $R\bar{3}c$ et il y aurait une occupation statistique des différents sites.

1.3 - Propriétés électriques

Selon LANDER (46) BaNiO_3 est un semi-conducteur de type n, de résistivité $5 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}$, de même pour $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ la résistivité étant alors $7 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}$. KRISCHNER (48) trouve pour BaNiO_2 une résistivité de $5 \cdot 10^2 \Omega \text{ cm}$.

1.4 - Propriétés magnétiques

La susceptibilité de BaNiO_3 est très faible et suit la loi de Curie dans le domaine de température $50^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K}$. Le nombre d'électrons célibataires par atome de Ni est de 0,82 (46). $\text{Ba}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ présente des propriétés identiques avec un nombre d'électrons non appariés de 0,97 (46).

KRISCHNER (48) attribue à BaNiO_2 des propriétés diamagnétiques. Il interprète alors la faible susceptibilité positive mesurée comme due à la présence d'ions Ni^{3+} . Le nickel serait donc dans un état diamagnétique ($^1A_{1g}$) dans BaNiO_2 . De même, dans BaNiO_3 le nickel doit se trouver dans un état diamagnétique la structure électronique étant $t_{2g}^6 e_g^0$. Lorsque la formule devient $\text{BaNiO}_{2,90}$ une faible partie des ions nickel passe dans un état paramagnétique en

relation avec la distorsion des octaèdres d'oxygène. Dans le cas de BaNiO_x la susceptibilité dépend de la valeur de x . Pour $x = 2,55$ la courbe $1/\chi = f(T)$ présente un maximum. Il pourrait y avoir passage de la configuration bas spin de Ni^{3+} à la configuration haut spin ; une autre explication serait l'établissement d'un ordre magnétique (ferromagnétique ou antiferromagnétique) (48).

2 - Diagramme de phases

2.1 - Préparation des échantillons

La technique utilisée est la même que pour les composés du cobalt. La méthode de dosage est celle décrite au § 1.2.3.

2.2 - Diagramme de phases

Le diagramme obtenu en fonction de l'écart à la stoechiométrie est celui de la figure 69. Deux monophasés appartenant à la ligne $\text{Ba/Ni}=1$ sont mises en évidence pour des produits calcinés à 1200° :

- une phase α de composition BaNiO_2 - $\text{BaNiO}_{2,03}$. Il pourrait s'agir d'une phase non stoechiométrique
- une phase β de composition $\text{BaNiO}_{2,97}$ - $\text{BaNiO}_{2,85}$ de même structure que celle donnée par LANDER pour BaNiO_3 .

Remarque

Dans le cas de produits calcinés à basse température (900°) il apparaît une transformation orthohexagonale de la phase la plus oxydée, comme pour $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ dans un domaine de compositions identiques.

Pour des compositions comprises entre $\text{BaNiO}_{2,15}$ et $\text{BaNiO}_{2,66}$ il se forme une phase nouvelle γ , à laquelle les auteurs antérieurs attribuaient la formule BaNiO_x (48, 46). Cependant, sur le diagramme de poudre apparaissent toujours les raies de NiO , quel que soit le mode de préparation utilisé. La phase mise en évidence possède donc un rapport $\text{Ba/Ni} > 1$. Une étude des composés obtenus, en fonction du rapport Ba/Ni , pour des pressions d'oxygène identiques, montre que l'excès de NiO disparaît pour $1,15 < \text{Ba/Ni} < 1,3$. Le diagramme BaO-NiO-NiO_2 aurait l'allure de la figure 70.

Conclusion

L'étude du diagramme de phases dans le système BaNiO_2 - BaNiO_3 a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Possibilité d'existence d'une faible non-stoechiométrie dans BaNiO_2
- Apparition d'une déformation orthohexagonale dans BaNiO_{3-x} pour des composés calcinés à basse température
- Caractérisation d'une phase nouvelle correspondant à un rapport $\text{Ba/Ni} > 1$ pour les degrés d'oxydation moyens du nickel.

3 - Etude cristallographique des phases obtenues

3.1 - Etude de la phase β

Pour une composition $\text{BaNiO}_{2,95}$ le diagramme de poudre s'indexe dans le système hexagonal avec $a = 5,628 \text{ \AA}$ $c/a = 0,854$
 $c = 4,805 \text{ \AA}$

c'est-à-dire des valeurs sensiblement différentes de celles de

LANDER. Les résultats sont ceux du tableau XIX.

Tableau XIX.

hkl	d _{calc}	d _{mes}	I _{mes}
011	3,422	3,420	82
110	2,814	2,814	100
002	2,403	2,403	20
021	2,173	2,175	60
012	2,155	2,154	36
121	1,720	1,720	30
022	1,711	1,709	22
030	1,625	1,626	28
013	1,521	1,523	11
122	1,462	1,462	20
220	1,407	1,406	24

La structure est celle déterminée par LANDER et consiste en un empilement d'octaèdres NiO_6 échangeant une face le long de l'axe c.

En ce qui concerne la déformation orthohexagonale les paramètres sont :

$$\begin{aligned} a &= 9,809 \text{ \AA} \\ b &= 5,604 \text{ \AA} \\ c &= 4,824 \text{ \AA} \end{aligned}$$

pour une composition $\text{BaNiO}_{2,85}$.

3.3 - Etude de la phase γ

Le diagramme de poudre s'indexe dans le système hexagonal avec

$$\begin{aligned} a &= 5,71 \text{ \AA} \\ c &= 26,05 \text{ \AA} \end{aligned} \quad c/a = 4,562$$

Les résultats sont ceux du tableau XX.

Tableau XX

h k l	d _{calc}	d _{mes}	I _{mes}
0 0 8	3,256	3,256	100
1 1 0	2,855	2,856	75
0 2 0	2,472	2,462	2
1 1 8	2,146	2,143	36
0 0 13	2,004	2,003	2
1 2 6	1,717	1,722	5
0 2 11	1,710	1,712	16,5
0 3 0	1,648	1,646	7,5
0 0 16	1,628	1,625	2,5
0 3 9	1,432	1,432	9,5
2 2 0	1,427	1,424	8
1 2 12	1,416	1,417	6,5

La séquence selon l'axe c serait de 11 plans, c/a pouvant alors s'écrire :

$$c/a = 0,4147 \text{ n.}$$

4 - Propriétés électriques

Toutes les monophases préparées présentent une conductivité thermiquement activée. L'énergie d'activation est de 0,15 eV pour BaNiO_{2,02} et 0,31 eV pour BaNiO_{2,95}. Pour les mêmes composés la conductivité vaut respectivement $1,75 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 25°. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées pour BaFeO_{3-x} γ.

L'évolution de la conductivité entre $\text{BaCoO}_{3-\lambda}$ et BaNiO_{3-x} s'explique sans doute par la plus petite taille de Ni^{4+} , alors que les distances entre plans restent sensiblement les mêmes, ce qui provoque un recouvrement moins important des orbitales 3d des ions métalliques, soit par échange direct, soit par superéchange à 90° .

En ce qui concerne le pouvoir thermoélectrique, $\text{BaNiO}_{2,02}$ est un semi-conducteur p, avec $\alpha_a = 475 \pm 25 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ quelle que soit la température. La conductivité est donc due à des trous électroniques en accord avec la présence de faibles quantités de Ni^{3+} dans le réseau de BaNiO_2 .

Par contre $\text{BaNiO}_{2,95}$ est un semi-conducteur p dont le pouvoir thermoélectrique change de signe lorsque la température s'élève : $\alpha_a = +70 \mu\text{V}/^\circ$ à 40° , $\alpha'_a = -200 \mu\text{V}/^\circ$ à 260° .

5 - Propriétés magnétiques

Tous les composés avec un rapport $\text{Ba/Ni} = 1$ ont une susceptibilité très faible à la température ambiante ($0,8 \cdot 10^{-6}$ uem/g pour $\text{BaNiO}_{2,95}$).

Contrairement aux résultats des auteurs antérieurs, il apparaît que la loi de Curie Weiss n'est pas suivie, tout au moins pour des températures inférieures à 0° . Il n'a donc pas été possible de calculer le moment magnétique de Ni^{4+} dans BaNiO_3 . La variation de la susceptibilité, en fonction de la température, suggère l'établissement d'un ordre antiferromagnétique au voisinage de la température ambiante (fig. 71) pour un composé de formule $\text{BaNiO}_{2,97}$. Cependant, la variation est trop faible pour pouvoir conclure avec certitude.

6.- Mise en évidence d'un composé nouveau dans le système
SrO-NiO-NiO₂

La littérature ne signale l'existence d'aucun composé de type SrNiO_{3-x} . De même, des essais anciens ont montré que SrO ne réagissait pas sur NiO quelles que soient les proportions. Une étude préliminaire a été entreprise sur le système SrO-NiO-NiO₂. Un mélange $\text{SrCO}_3 + \text{NiO}$, avec un rapport $\text{Sr/Ni}=1$, chauffé au four à moufle à 1300°, donne un mélange de couleur verte. Le diagramme de rayons X ne permet d'identifier que la présence de SrO et NiO. Il semble donc bien qu'il n'existe aucun oxyde mixte sur la ligne SrO-NiO.

Par contre, si un mélange équimoléculaire $\text{SrO} + \text{NiO}$ est chauffé à 900° sous une pression d'oxygène de 200 Bars, le produit obtenu est noir et il contient du nickel à un degré d'oxydation supérieur à 2. Le diagramme de rayons X permet de caractériser l'existence d'un composé nouveau, de rapport $\text{Sr/Ni} > 1$ car il reste NiO dans le mélange réactionnel. Cet excès disparaît pour une composition voisine de $\text{Sr/Ni}=1,15$. La détermination du degré d'oxydation moyen du nickel montre qu'il est toujours voisin de 3.

Le diagramme de poudre peut s'indexer dans le système hexagonal avec

$$\begin{array}{lcl} & & \circ \\ a & = & 5,455 \text{ \AA} \\ & & \circ \\ c & = & 4,060 \text{ \AA} \end{array} \quad c/a = 0,74$$

Les résultats sont ceux du tableau XXI.

Tableau XXI

hkl	d _{calc}	d _{mes}	I _{mes}
100	4,74	4,73	10
101	3,085	3,078	70
110	2,727	2,729	100
201	2,043	2,043	55
002	2,030	2,031	13
102	1,869	1,865	3,5
211	1,635	1,635	26
112	1,631	1,628	10
300	1,574	1,575	20
202	1,545	1,540	4
220	1,364	1,363	25

Comme dans le cas du système BaO-NiO-NiO₂ il existe un composé avec un rapport Sr/Ni > 1. Tous les efforts entrepris pour obtenir des produits plus oxydés, en vue de rechercher l'existence de composés de formule SrNiO_{3-x} n'ont donné aucun résultat, les pressions d'oxygène étant sans doute trop faibles. Il faudrait reprendre cette étude en utilisant des pressions plus élevées.

Conclusion

Cette étude partielle des oxydes doubles de baryum et de nickel, et de strontium et de nickel, a permis de mettre en évidence un composé avec un rapport A/Ni > 1 pour un degré d'oxydation moyen du nickel compris entre 2,30 et 3,30. Une éventuelle mise en évidence de composés de formule SrNiO_{3-x} nécessiterait l'utilisation de pressions d'oxygène plus importantes.

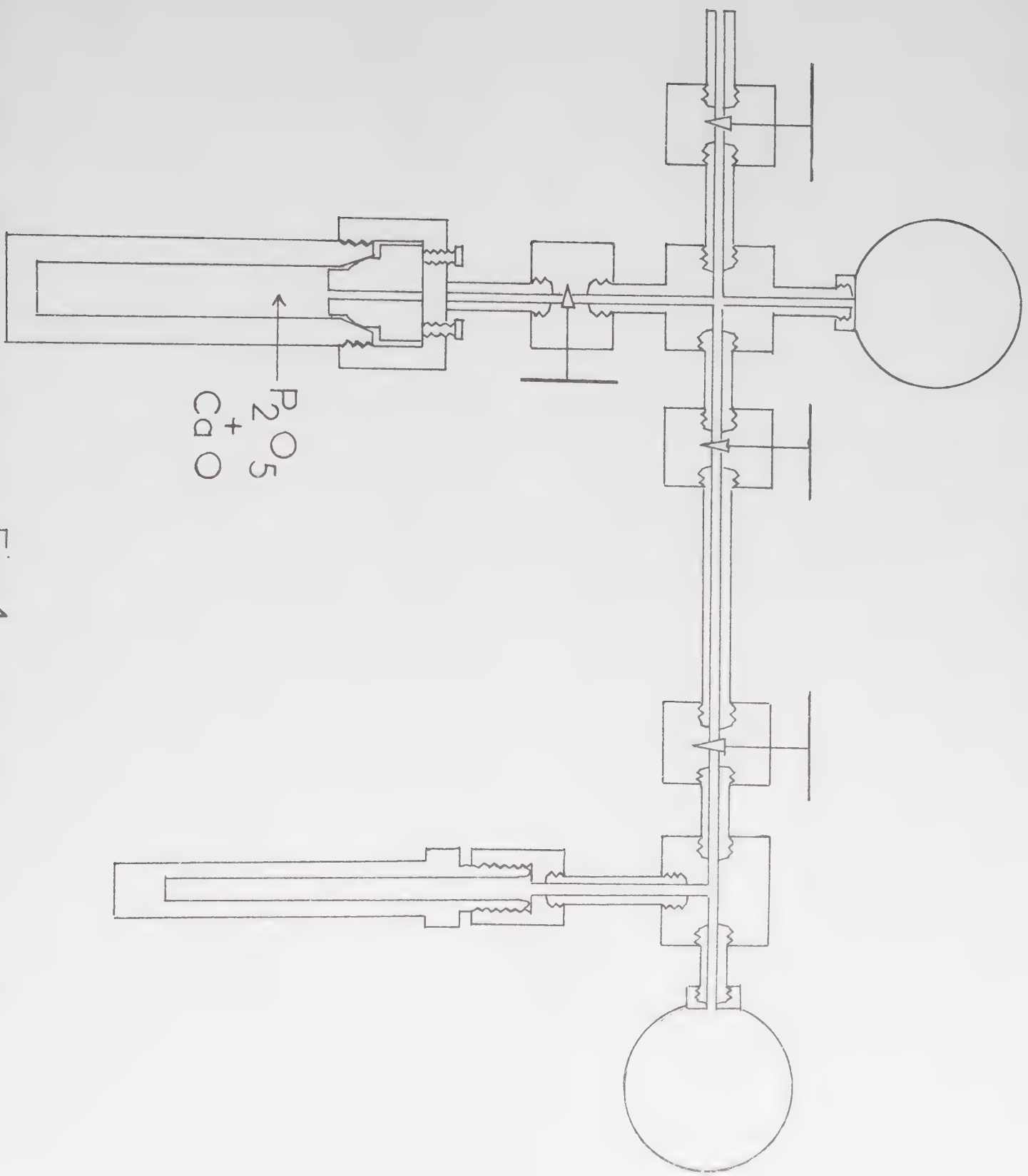


Fig 1

- a ressorts de pression
- b tige de fixation
- c amenées de courant
- d microcontacts
- e cavité porte échantillon
- f matrice en stumatite

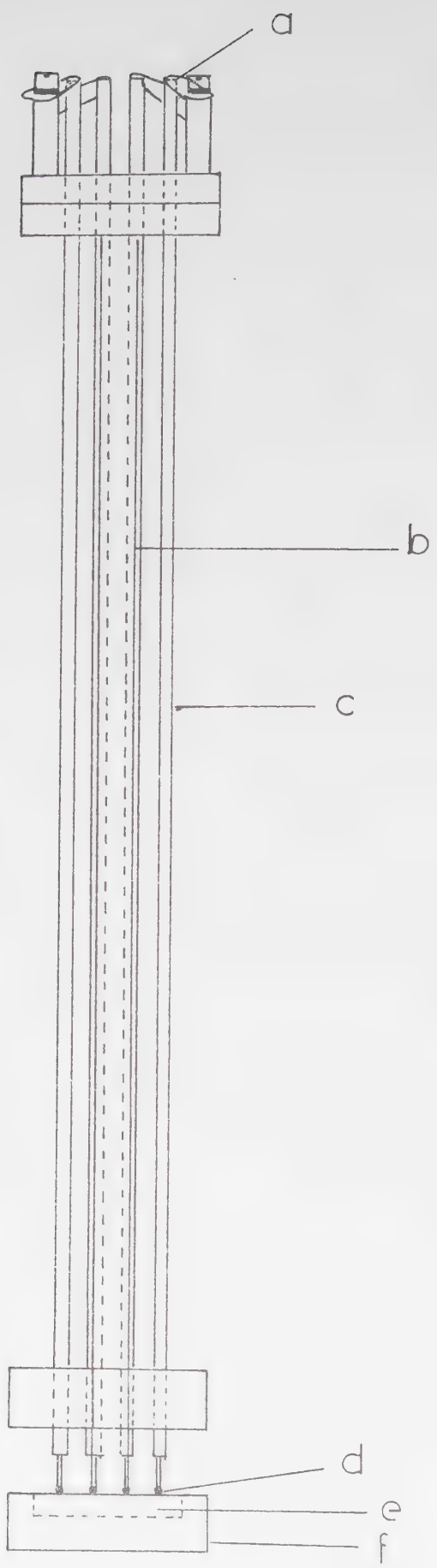


Fig 2

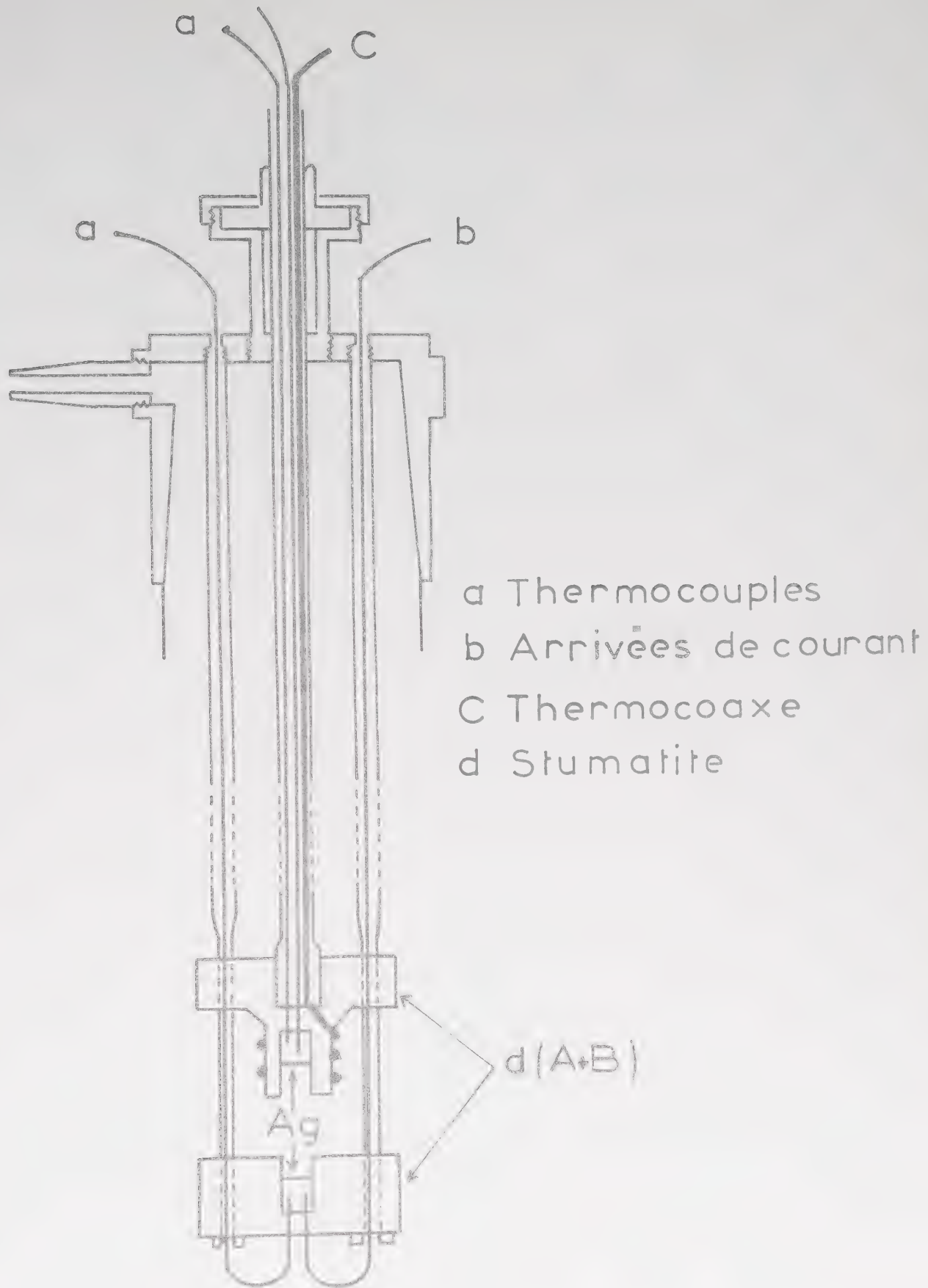


Fig 3

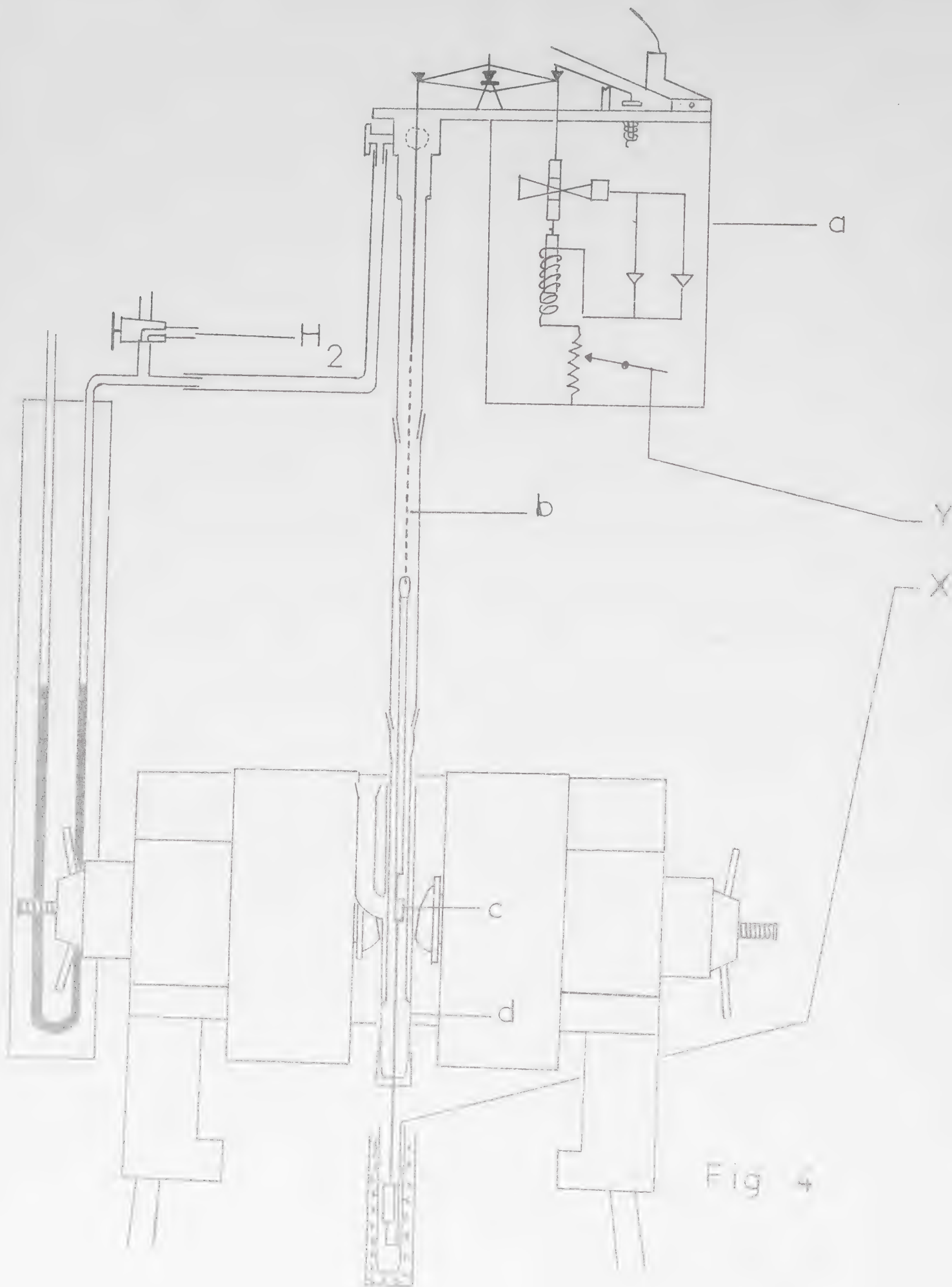
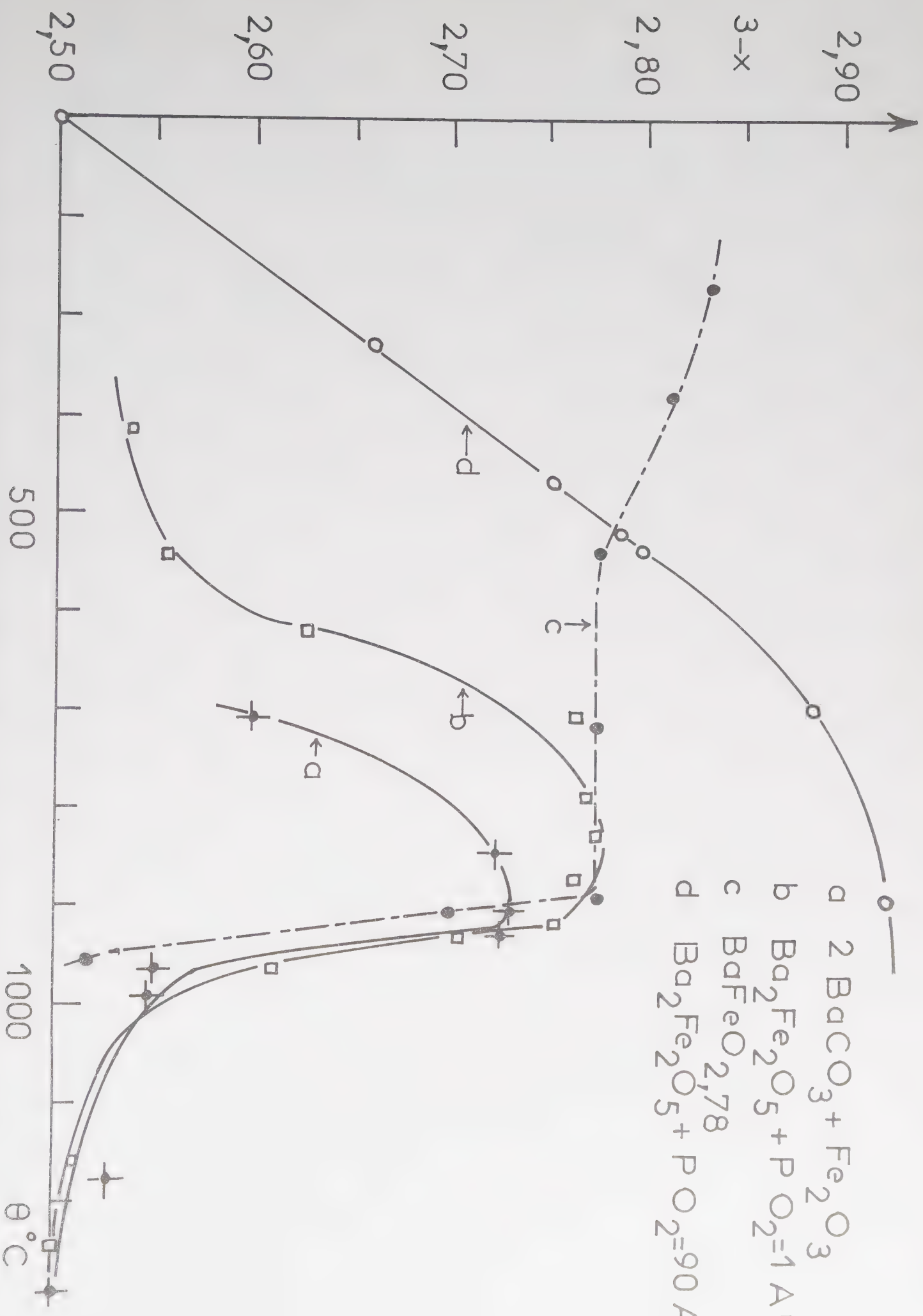


Fig 4



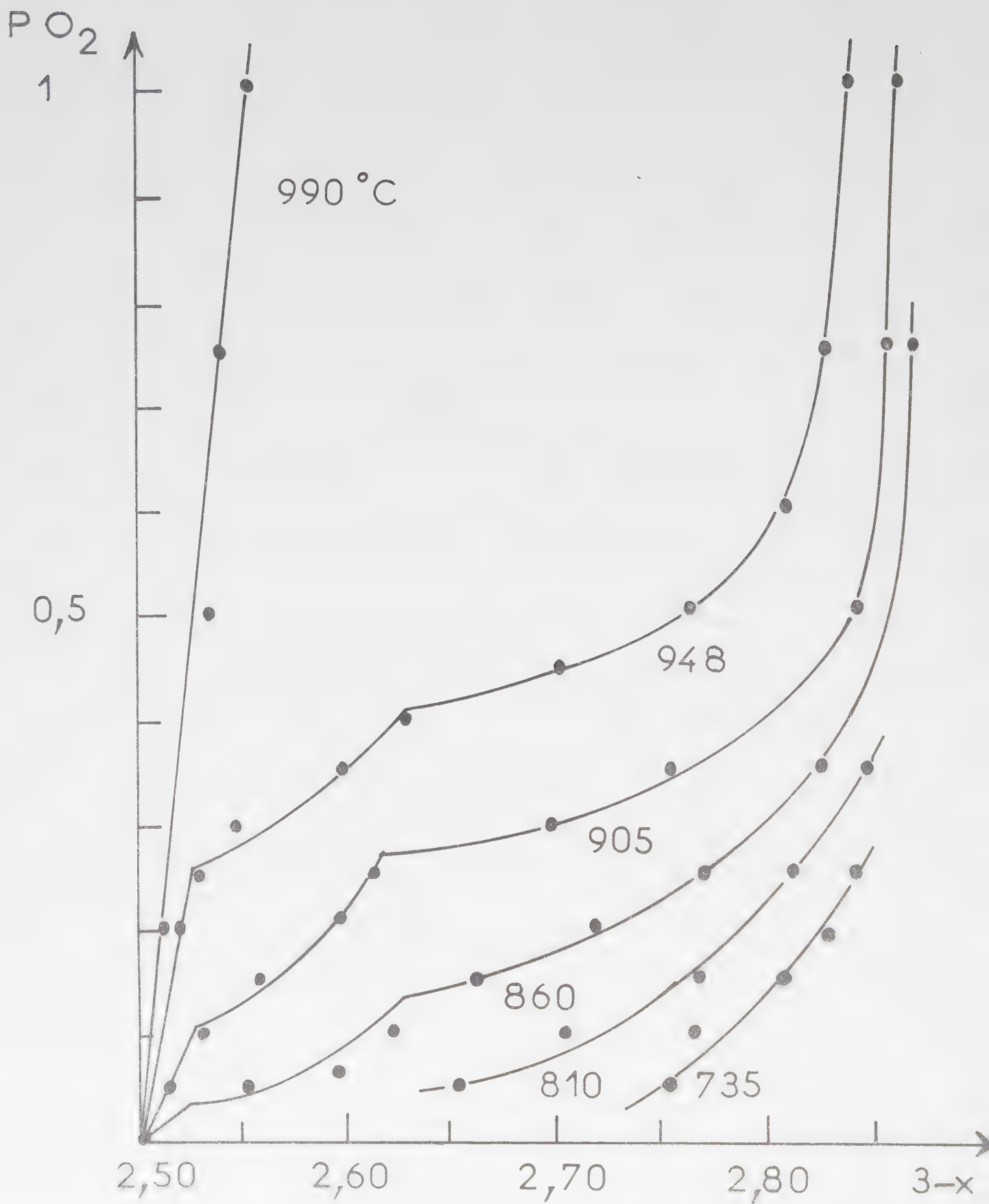


Fig 6

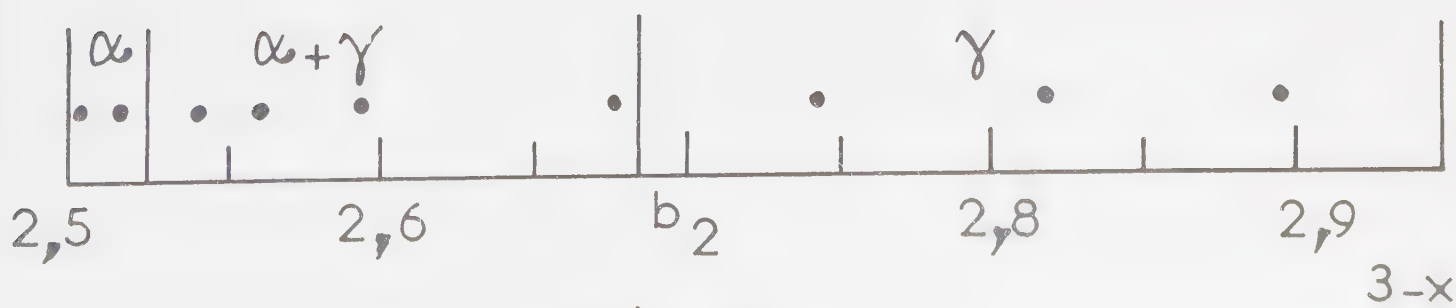
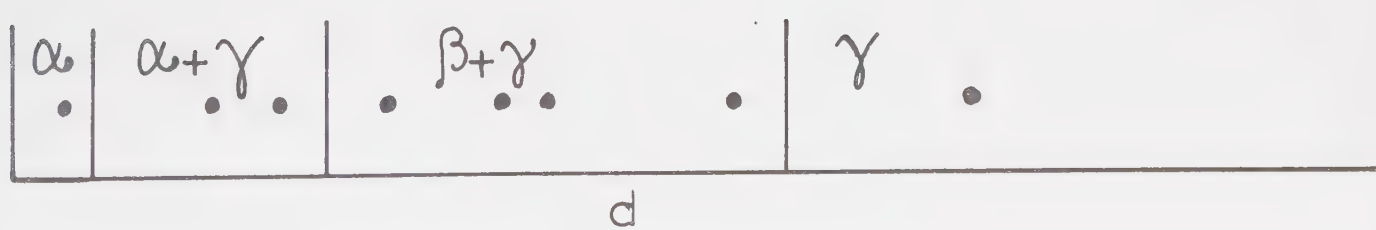
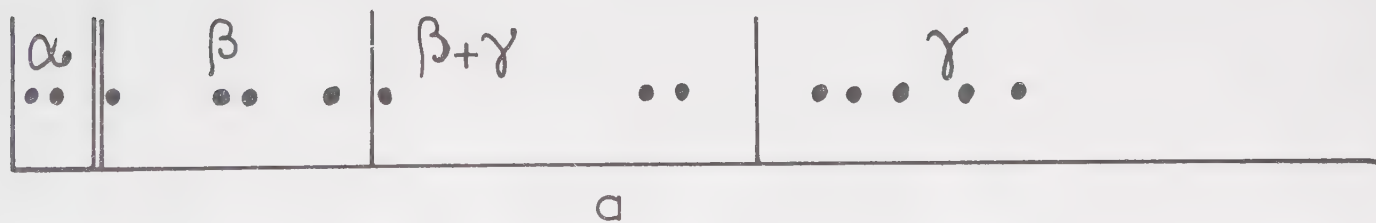
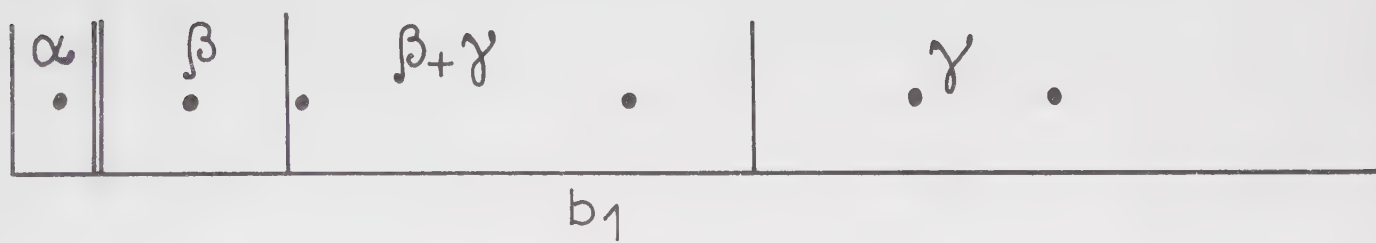
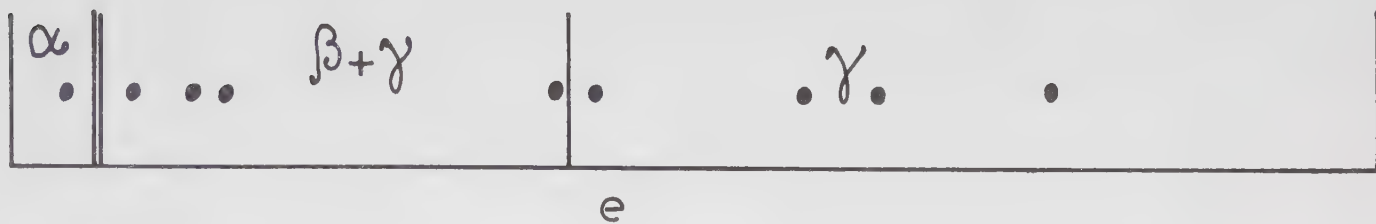
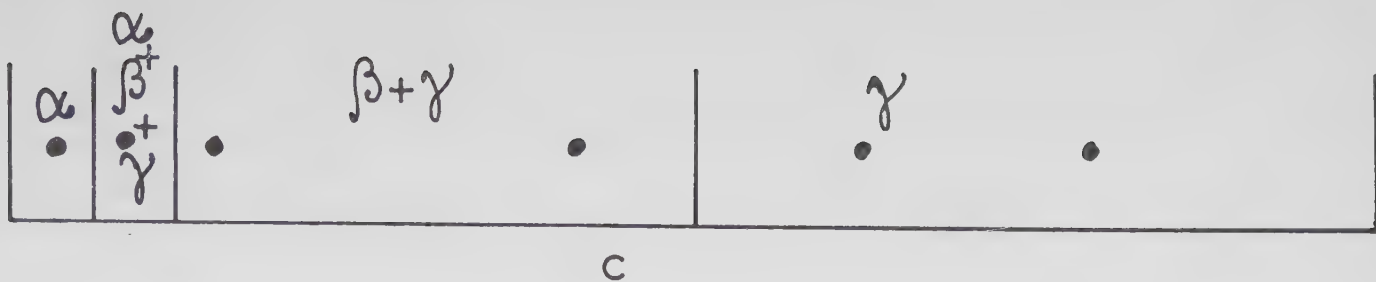


Fig 7

3-x

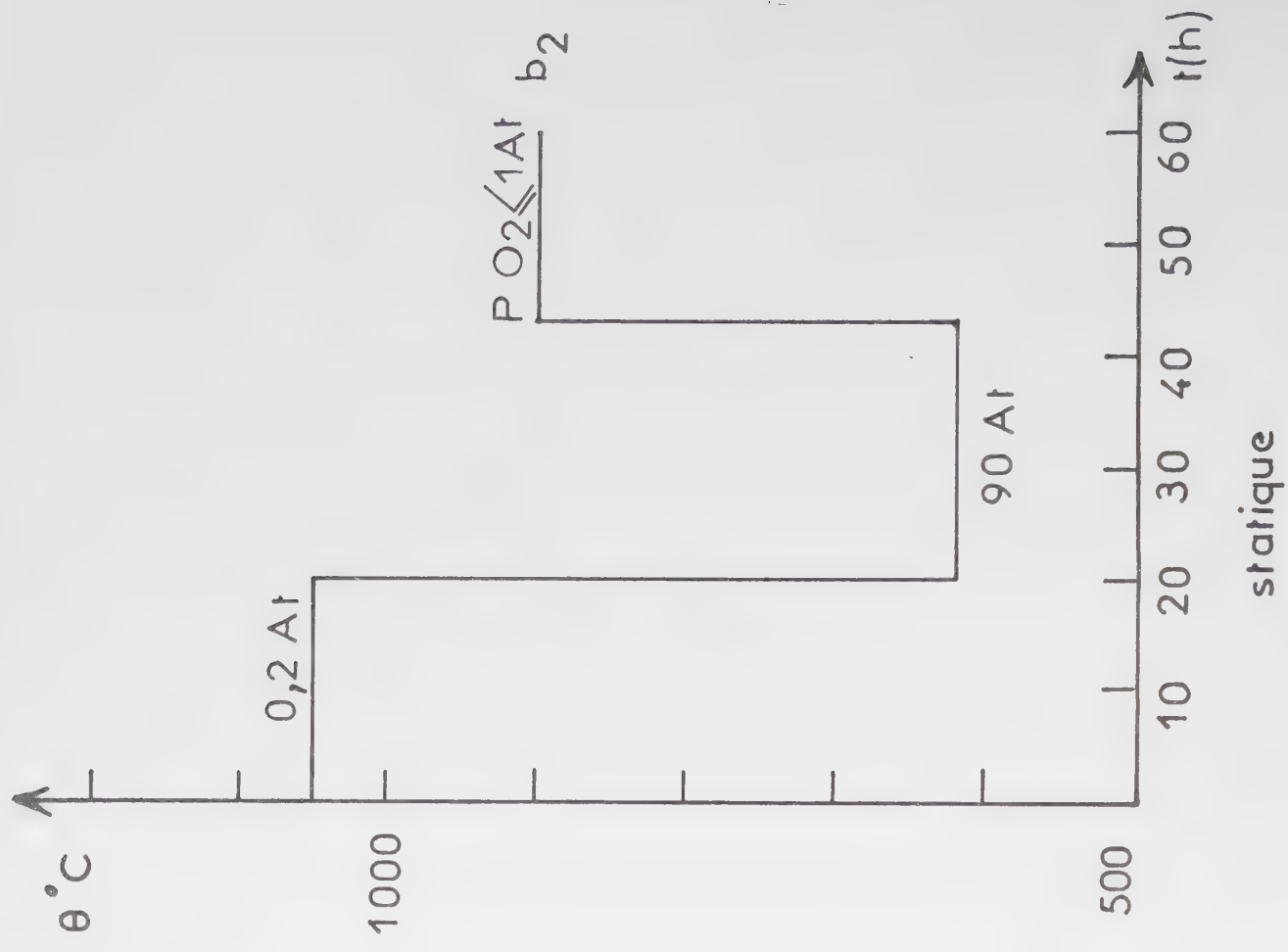
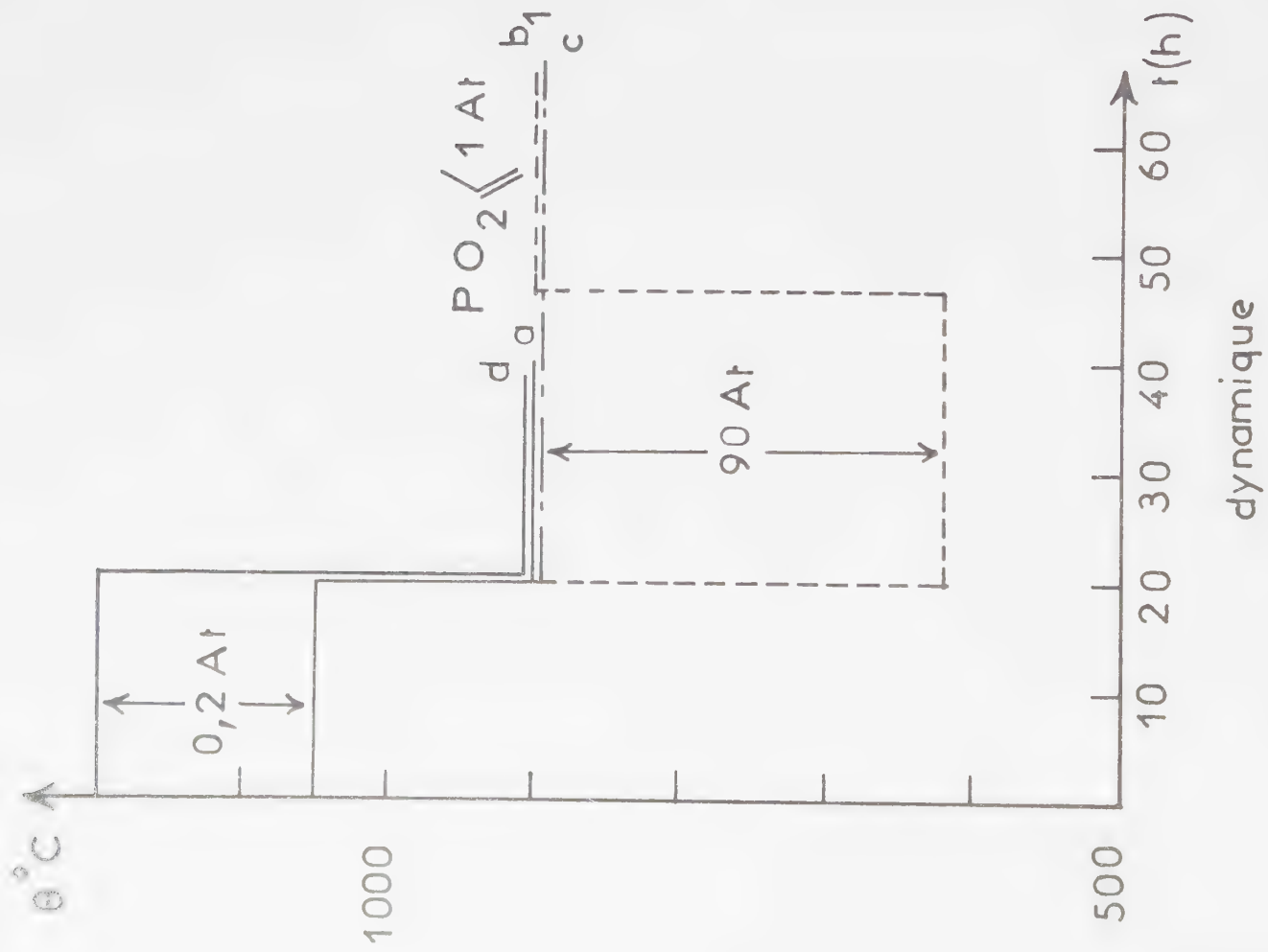
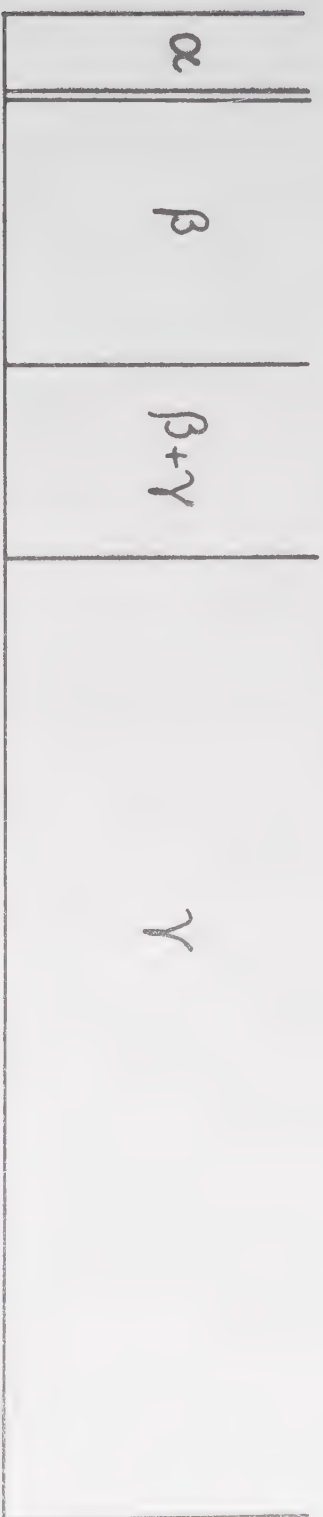
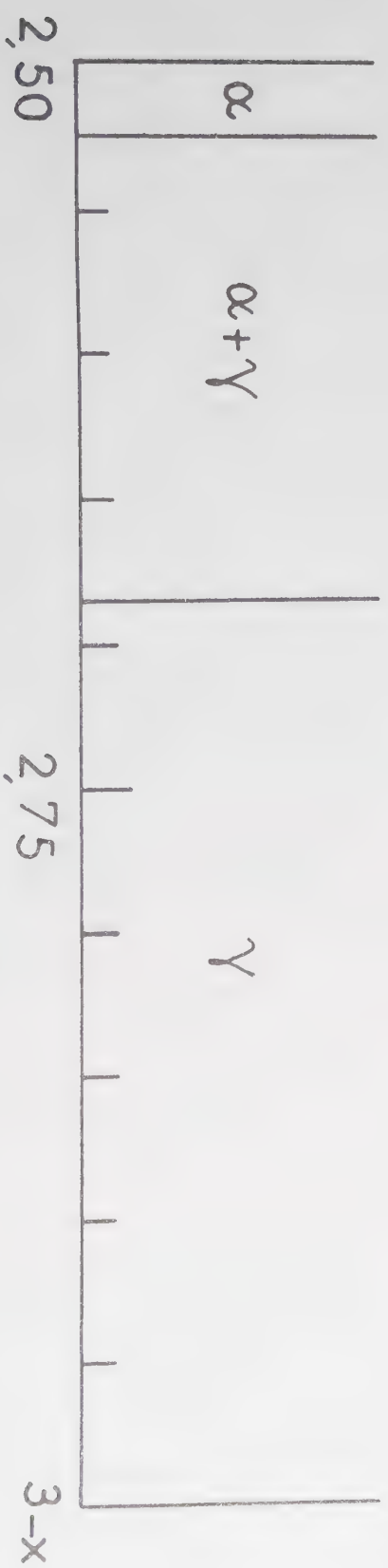


Fig 7 b



b



a Fig 8

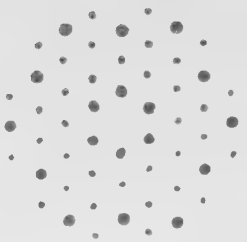


Fig 9 - γ -

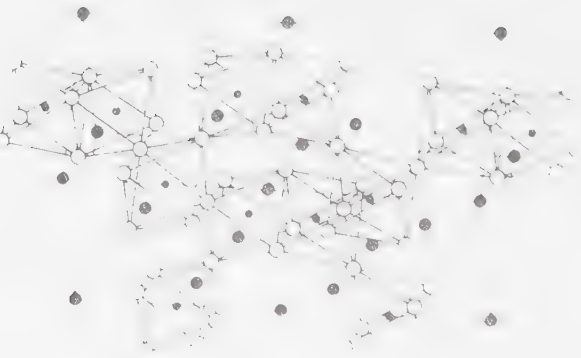
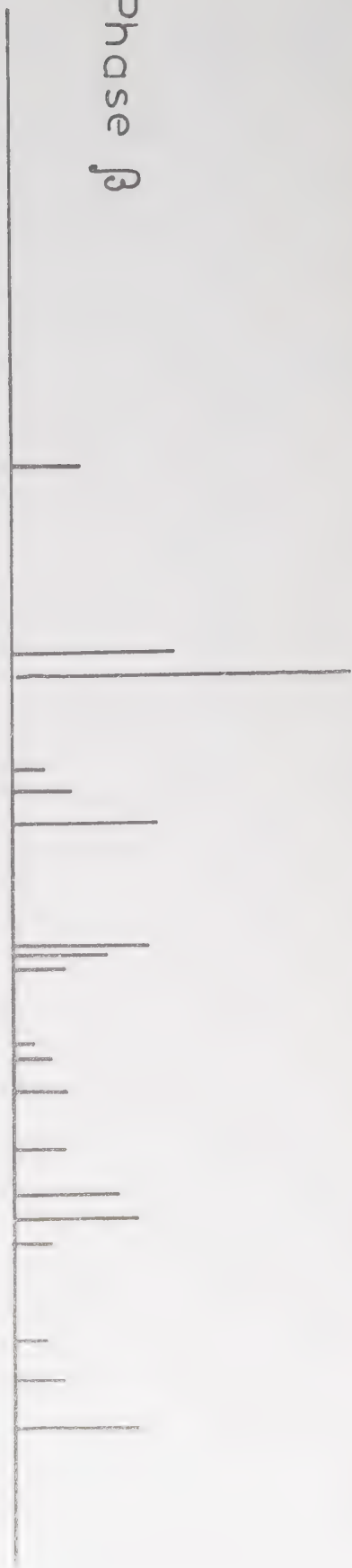


Fig 10

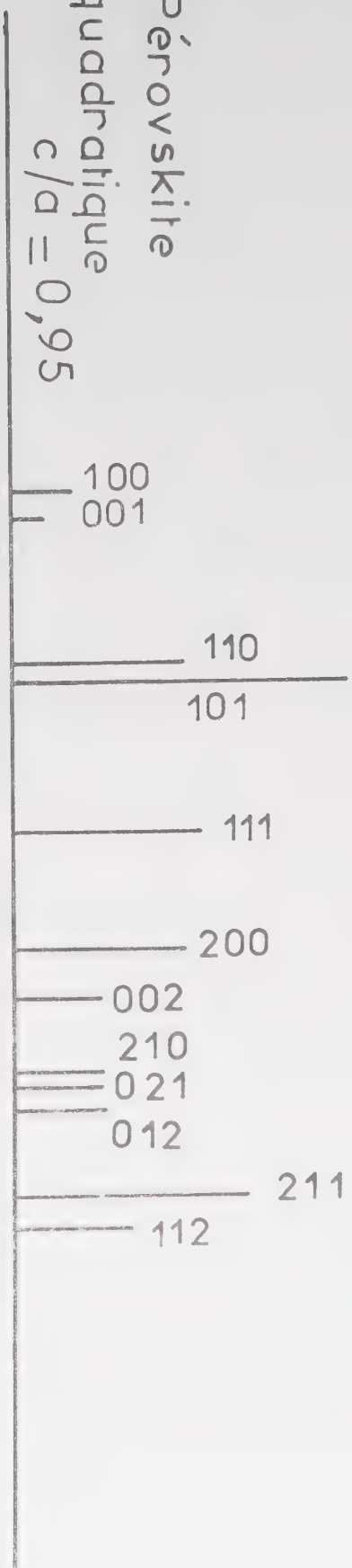


Fig 13 - δ -

Phase β



Pérovskite
quadratique
 $c/a = 0,95$



Pérovskite

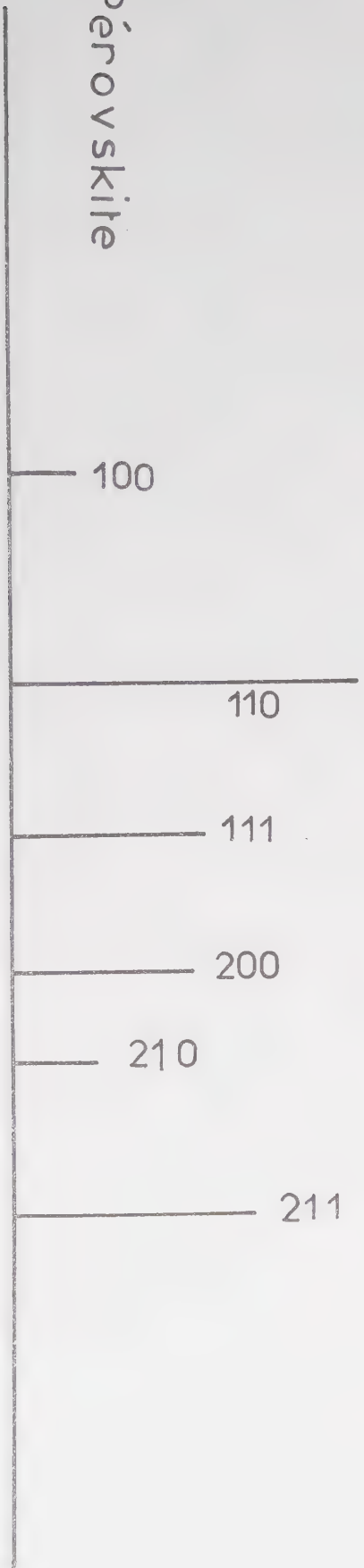


Fig 11

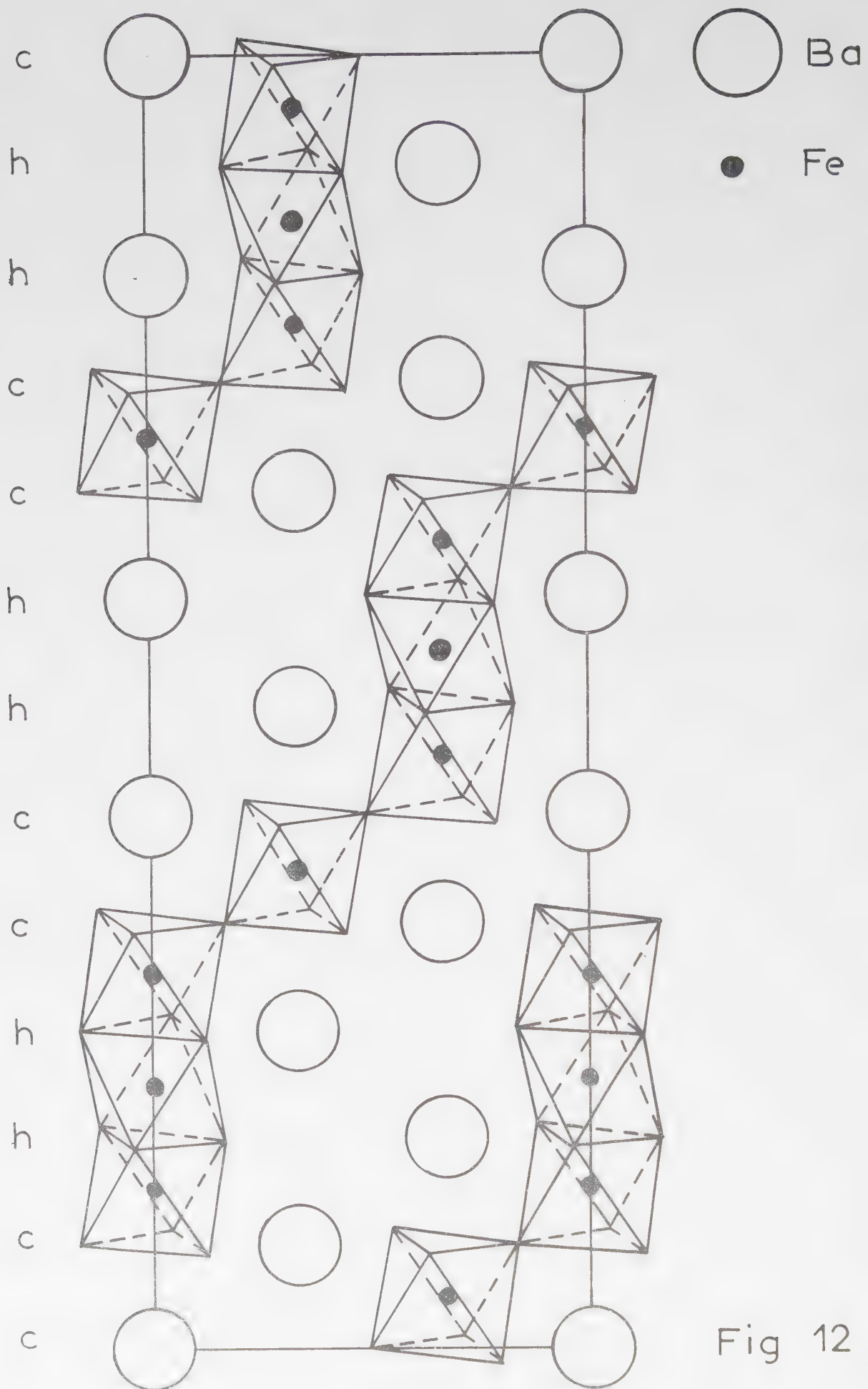


Fig 12

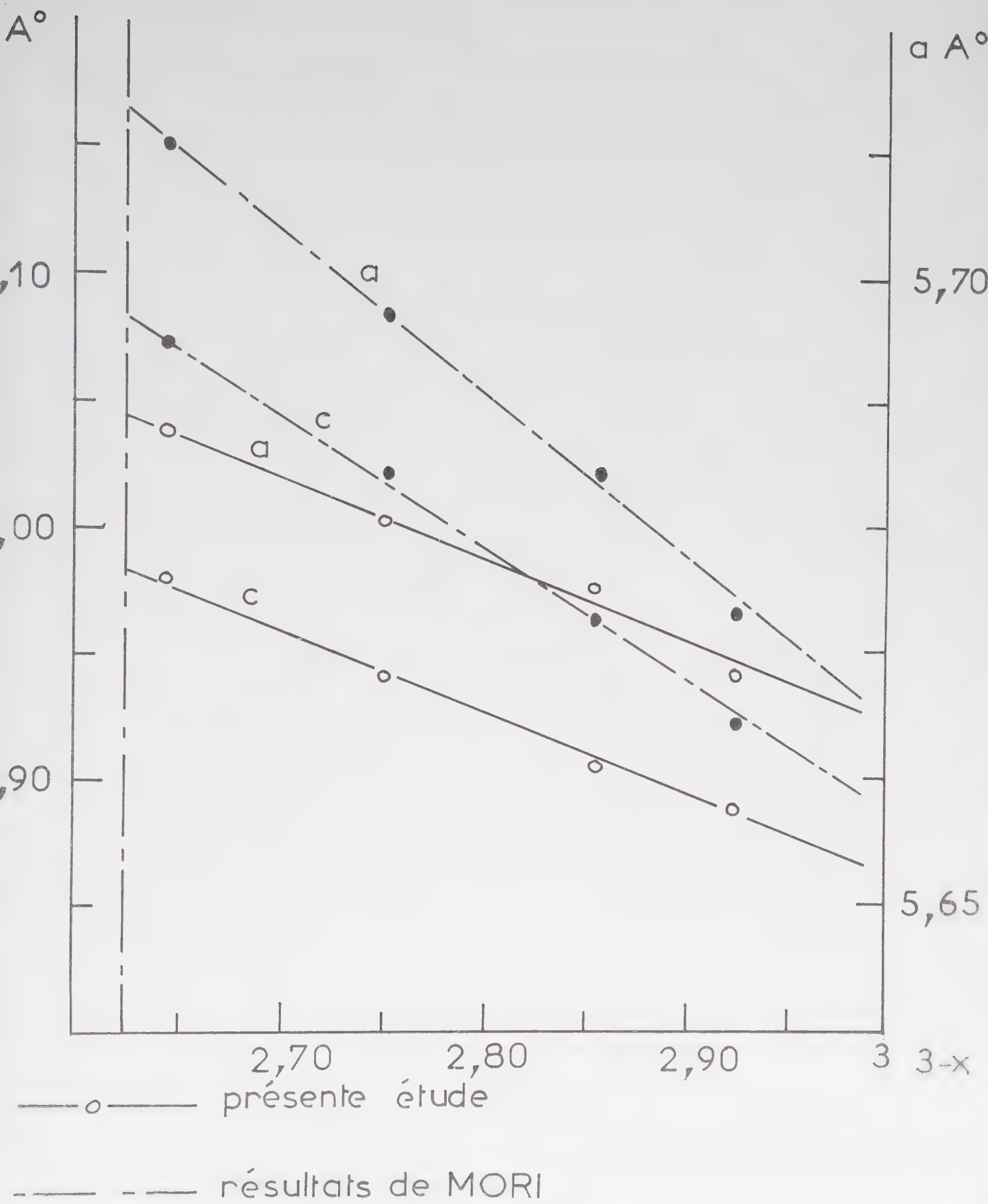
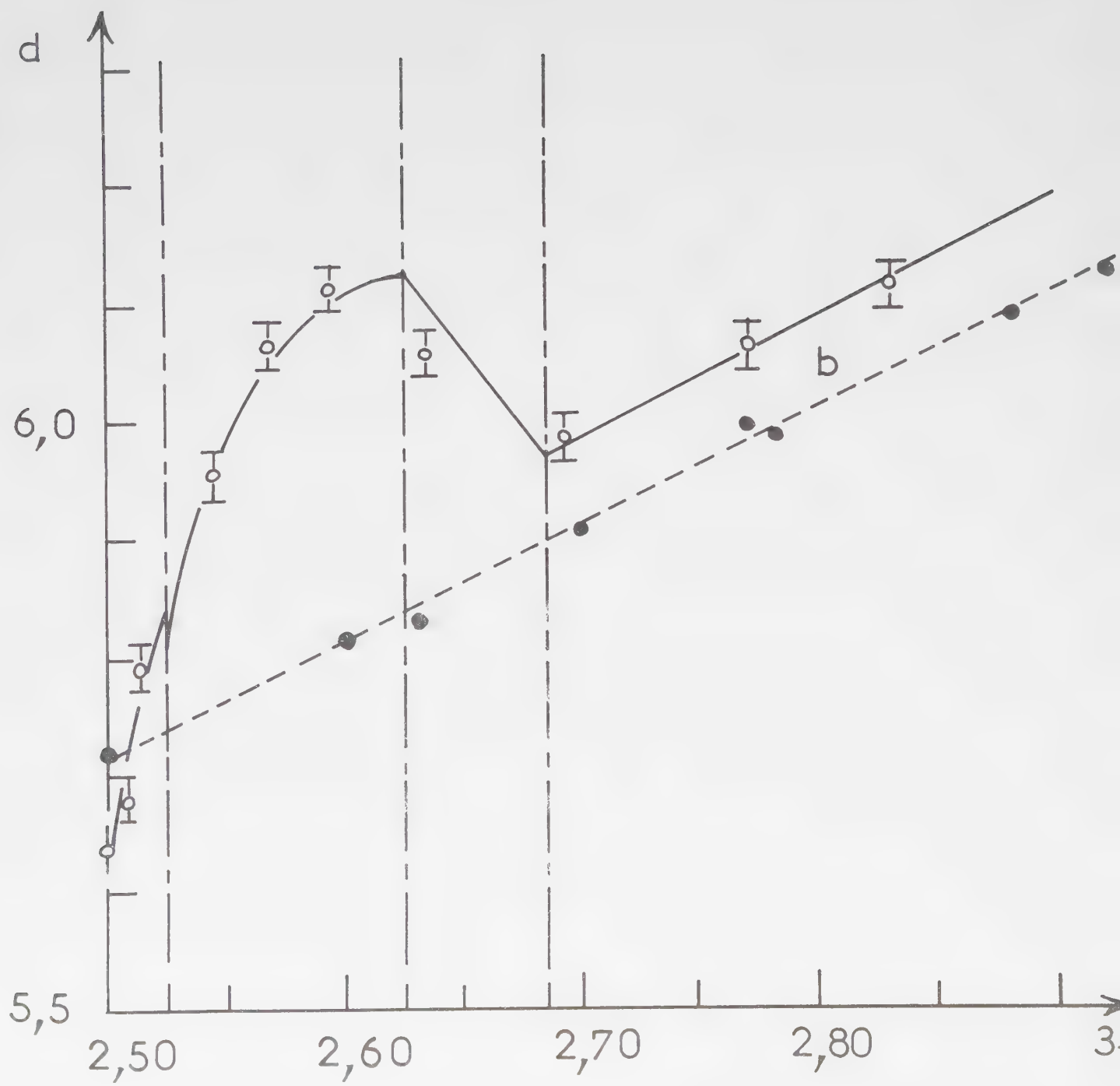


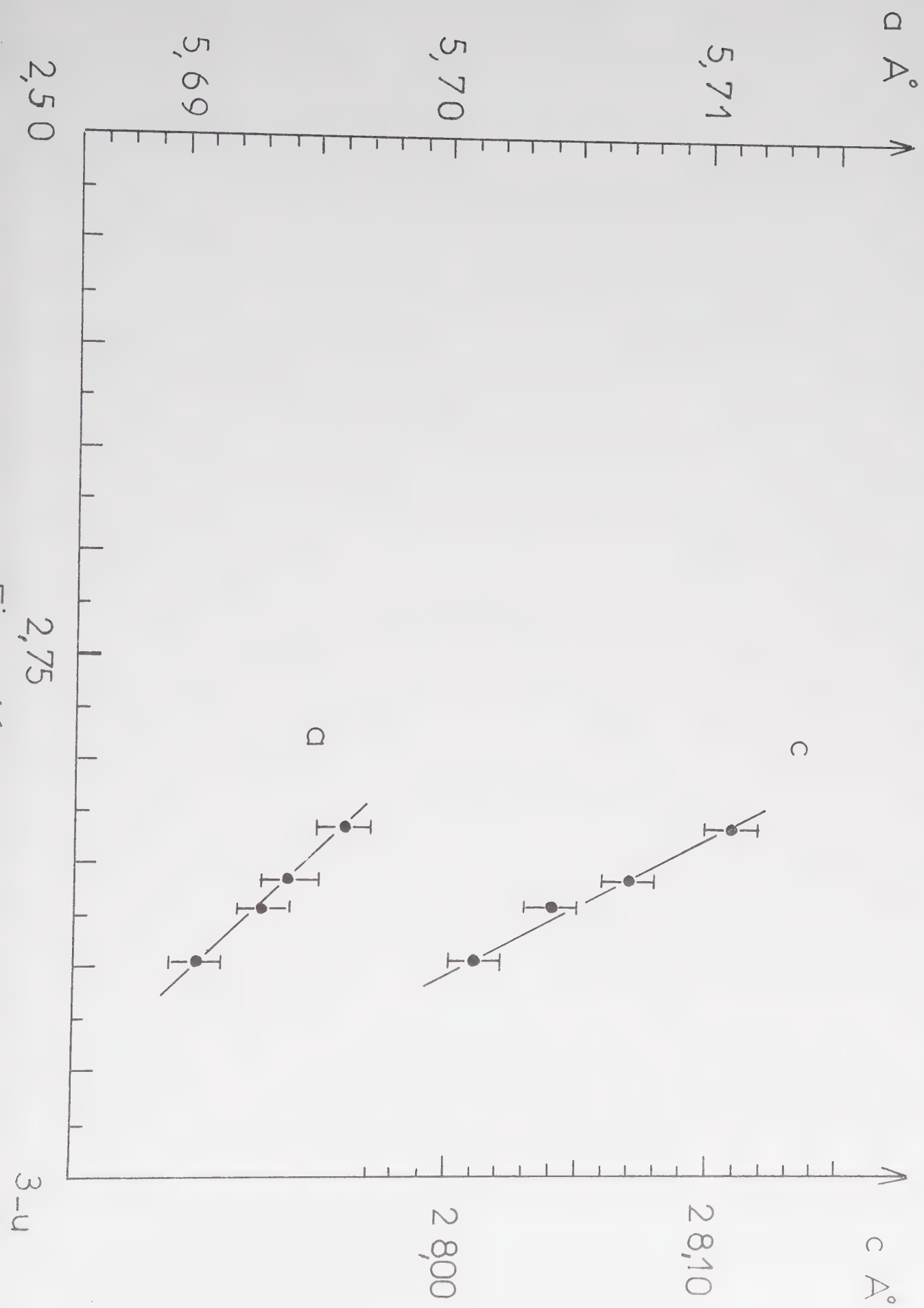
Fig 14



a présente étude

b résultats de Van HOOK

Fig 15



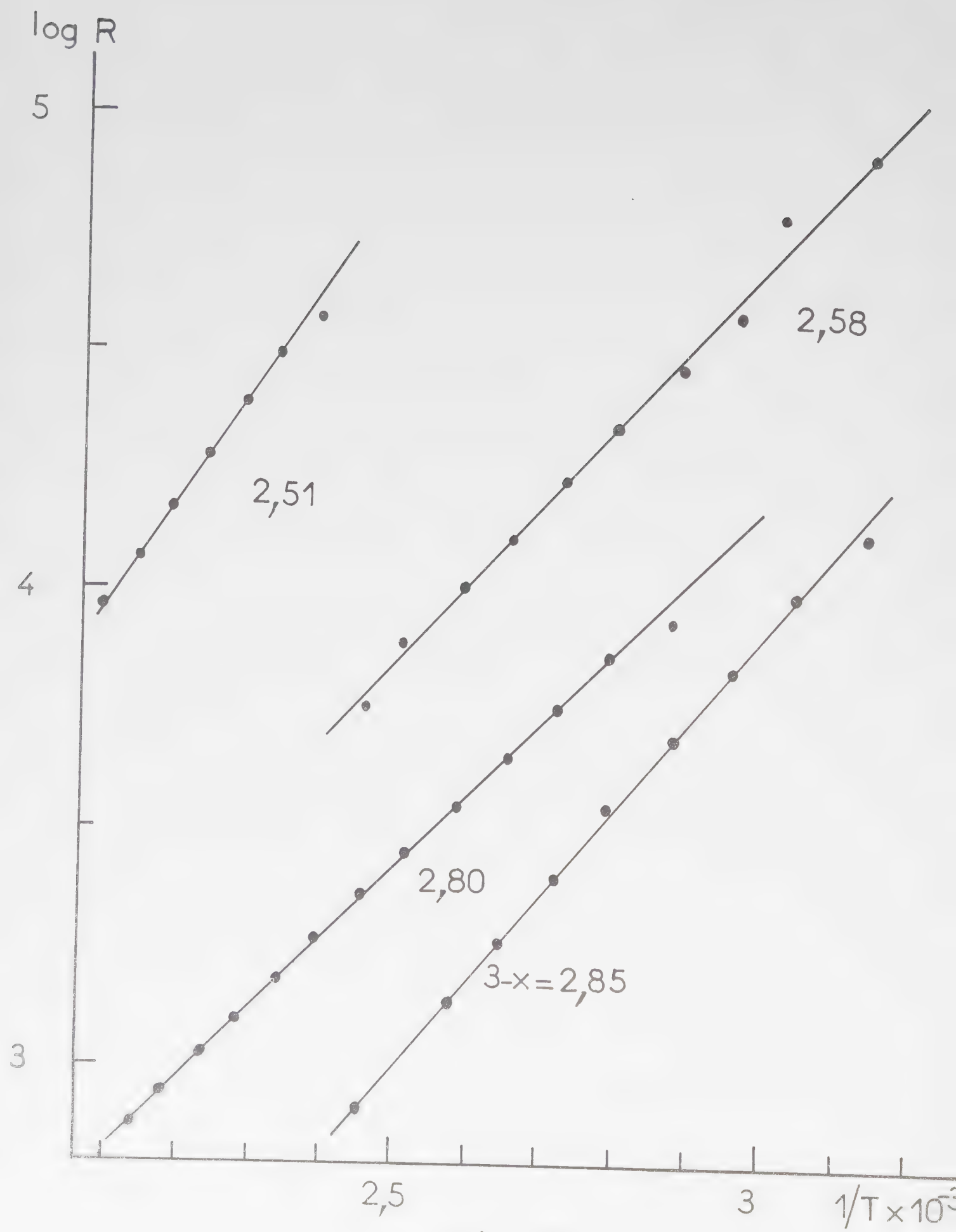


Fig 17

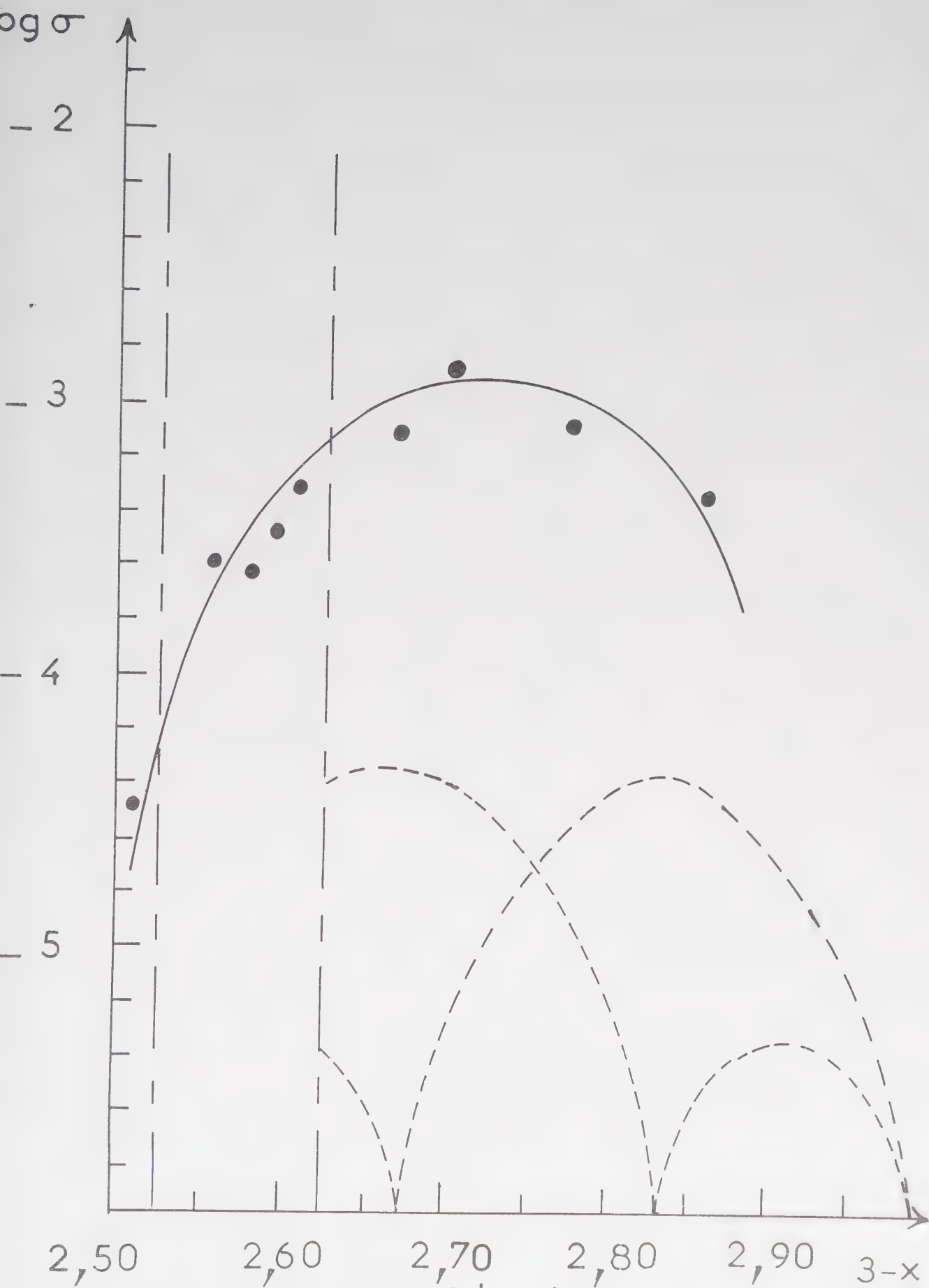


Fig 18

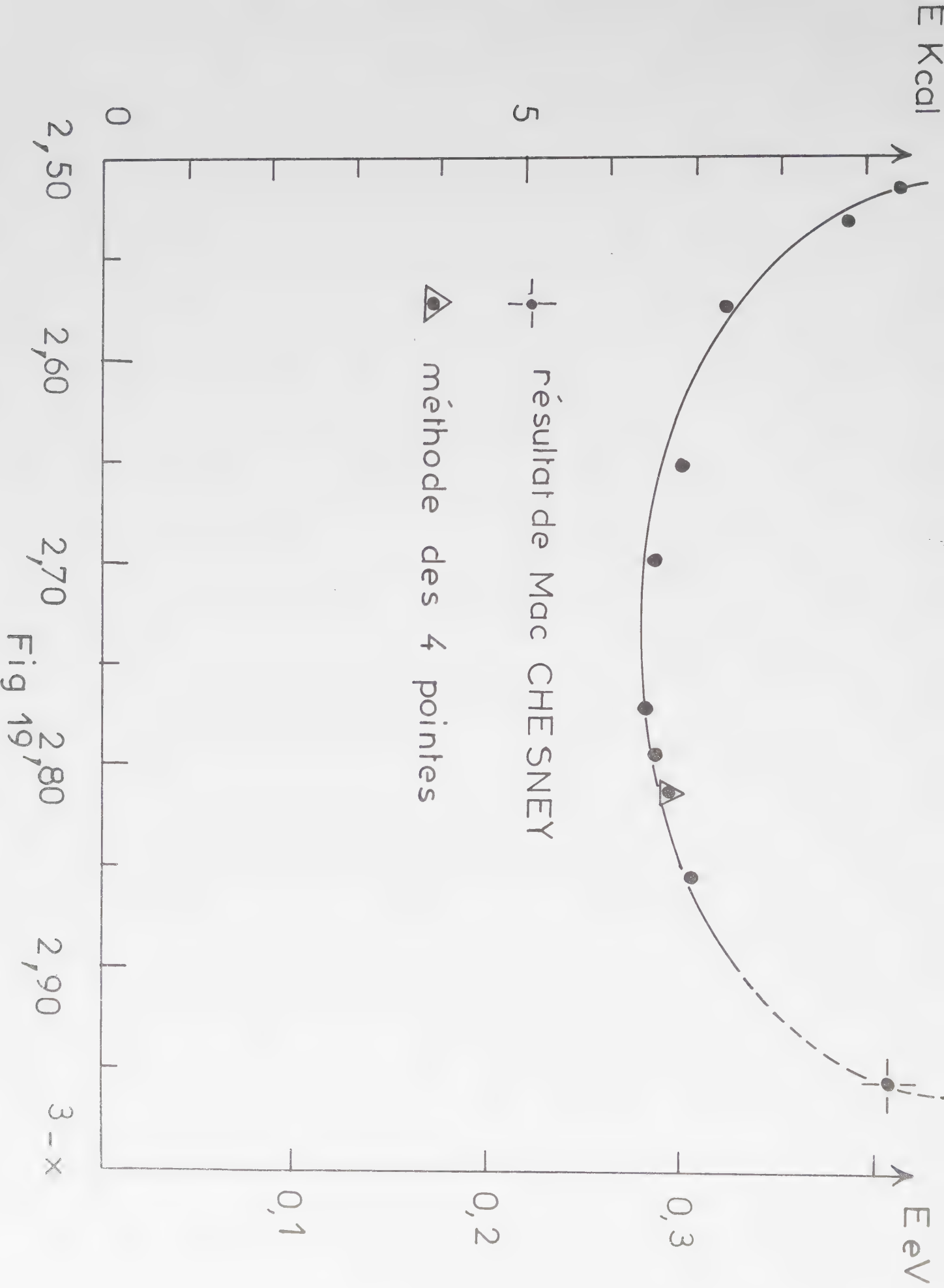


Fig 19

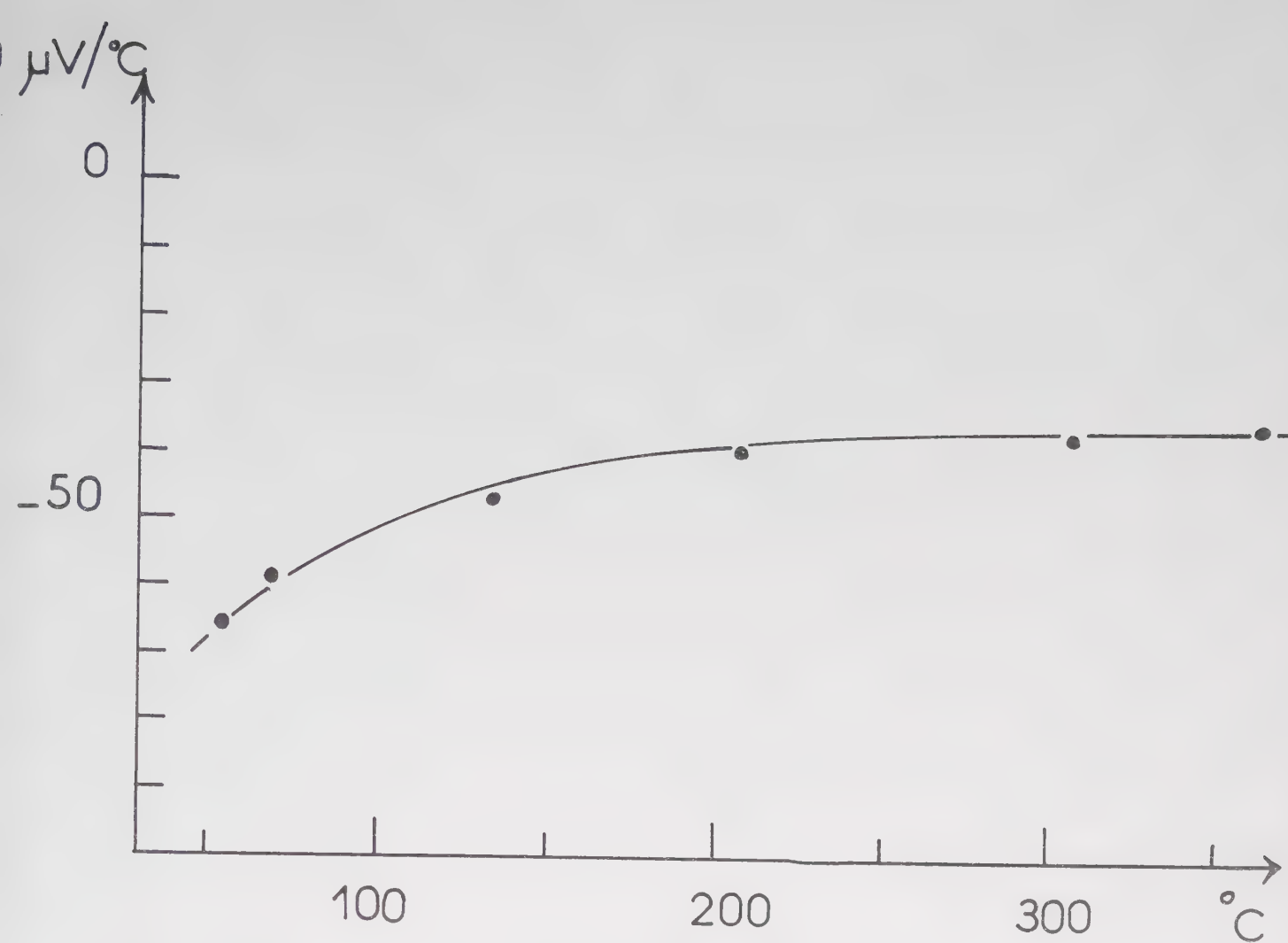


Fig 20

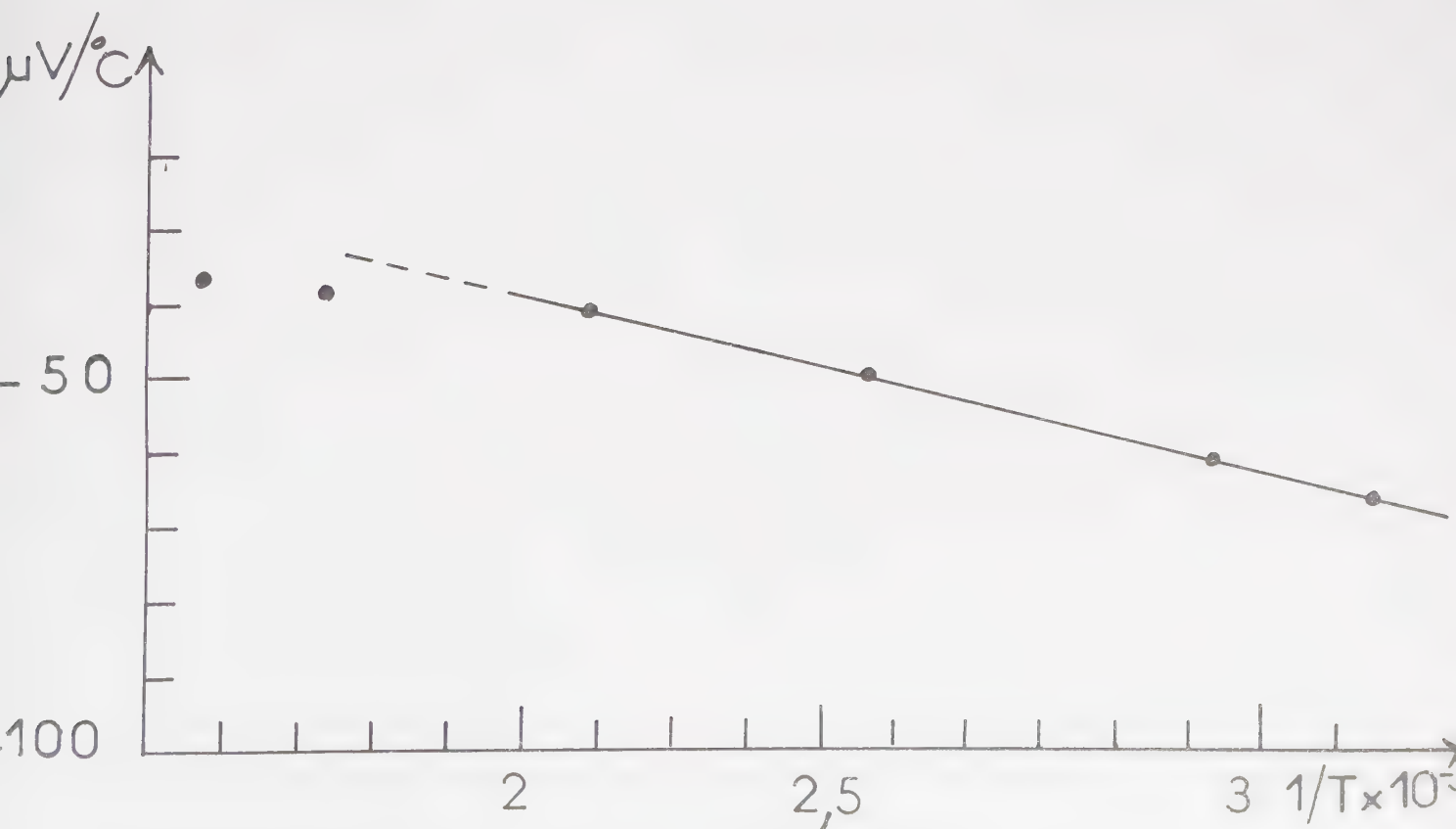


Fig 21

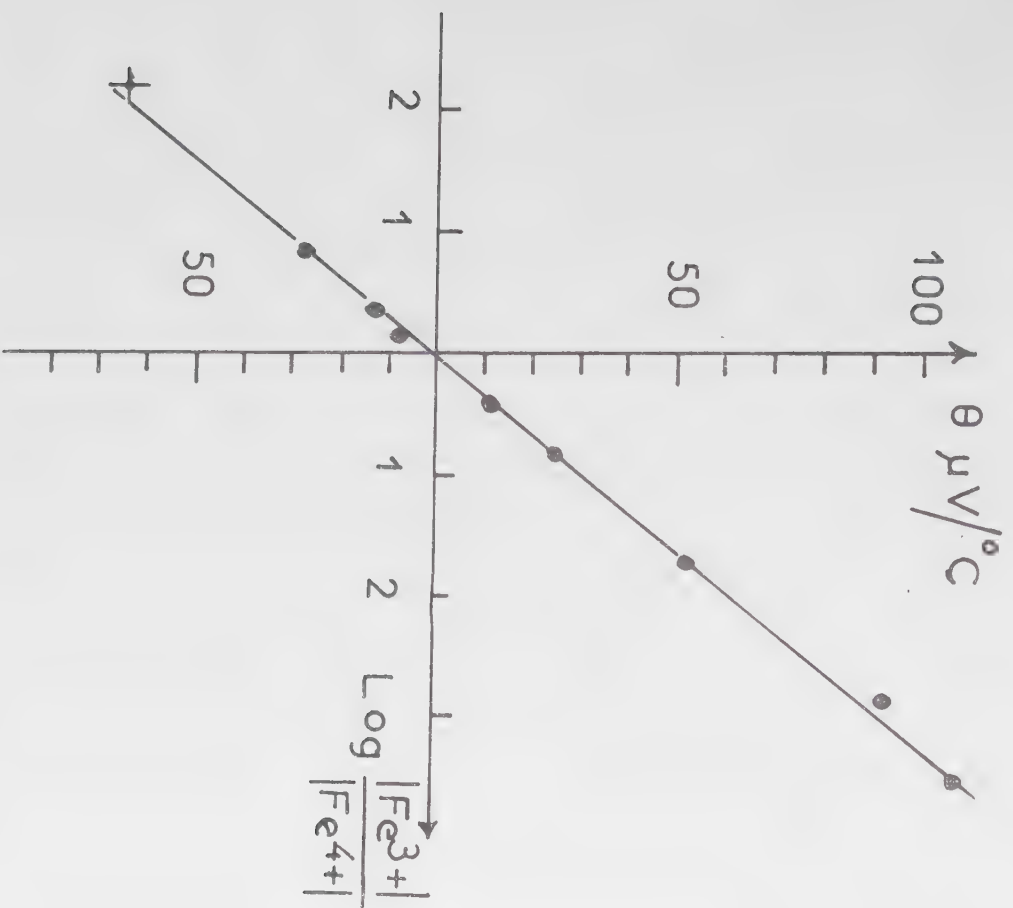


Fig 23

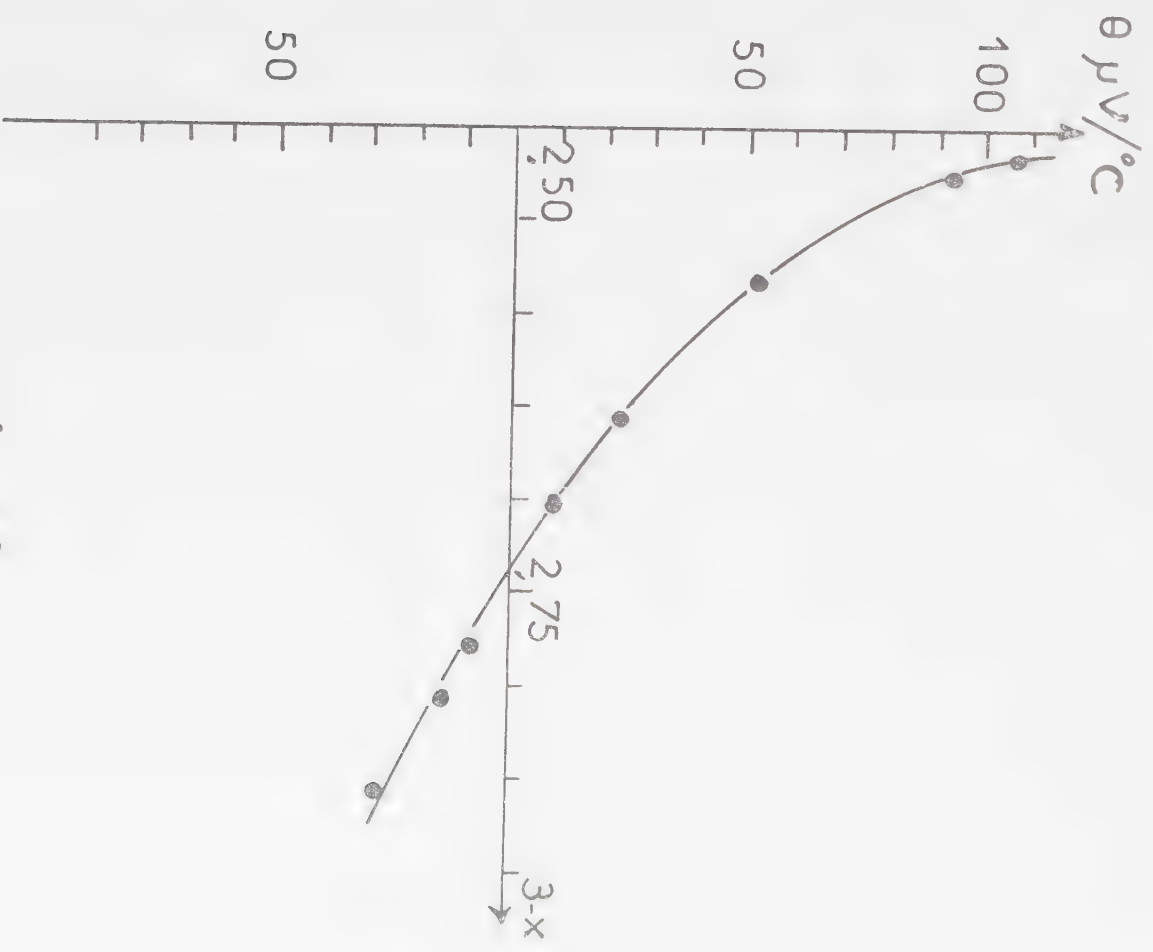
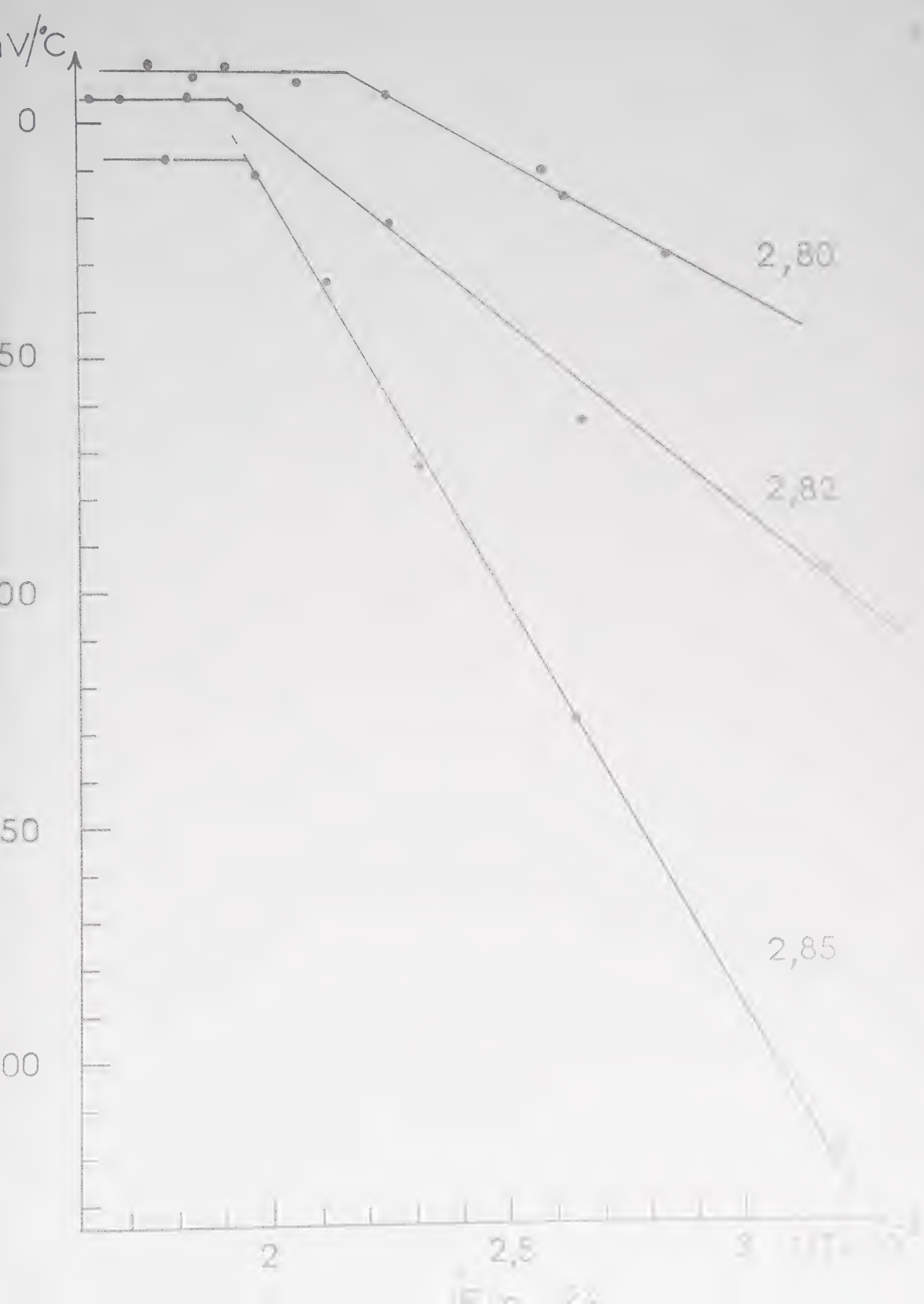


Fig 22



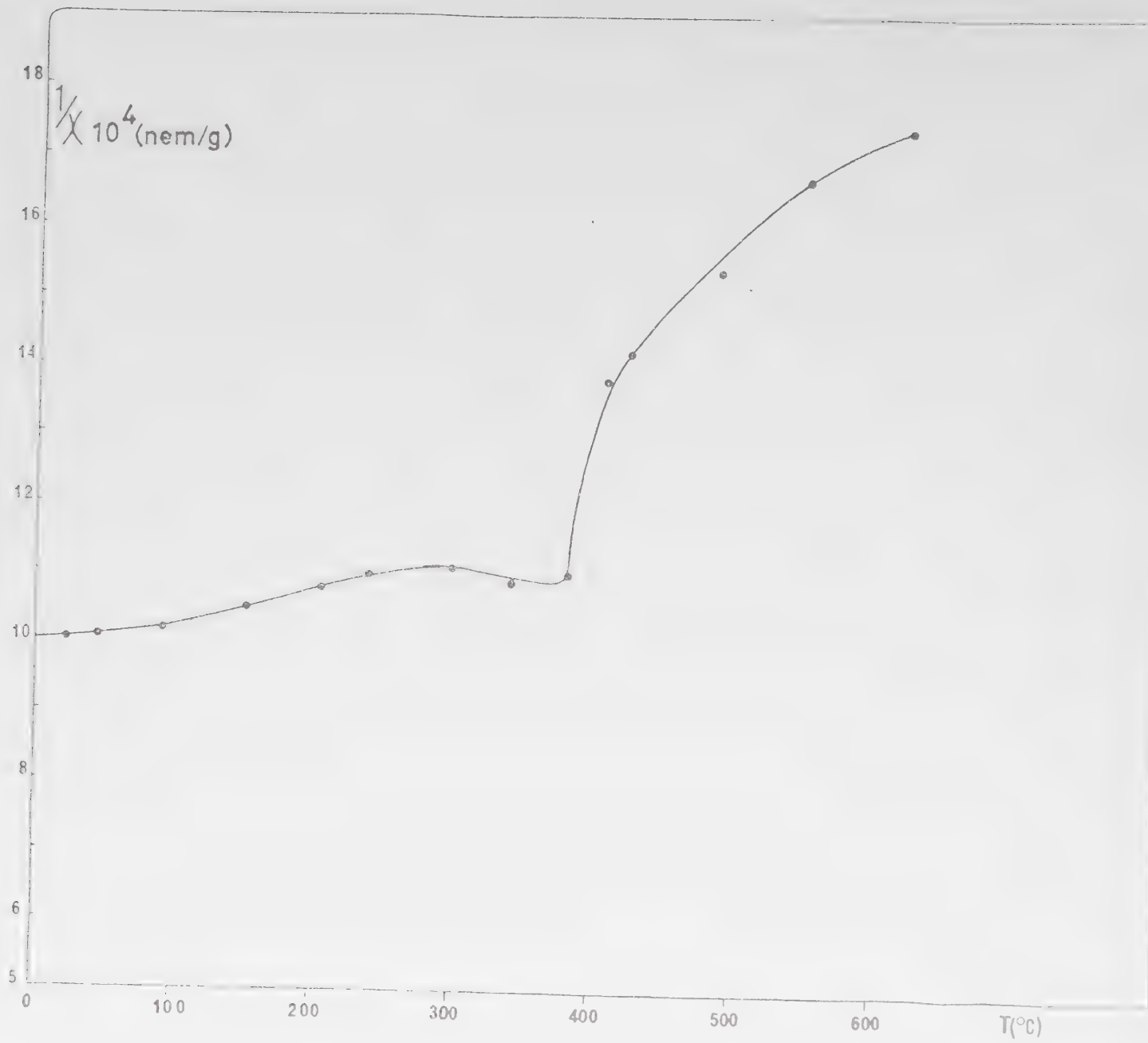
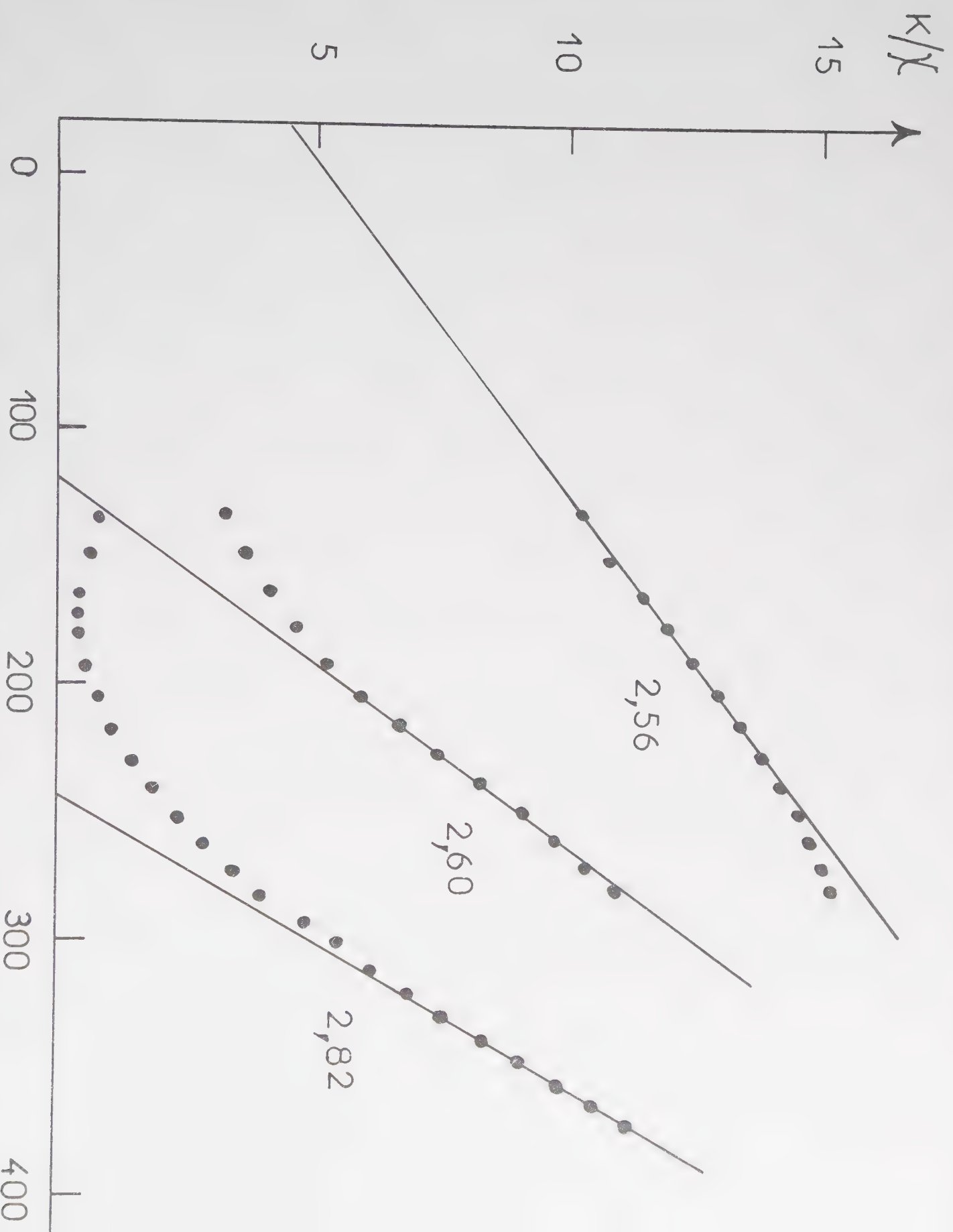


Fig 25



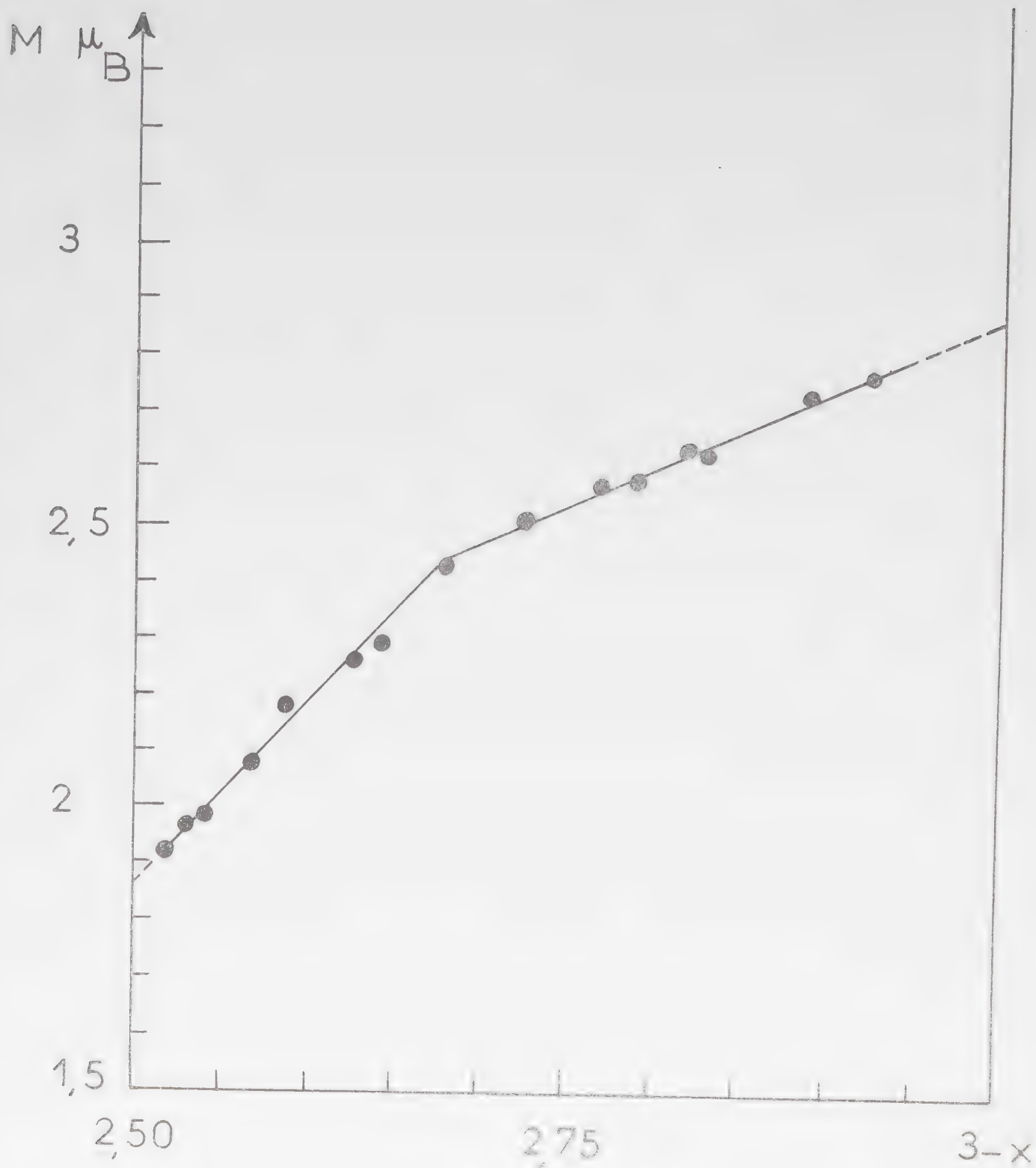


Fig 27

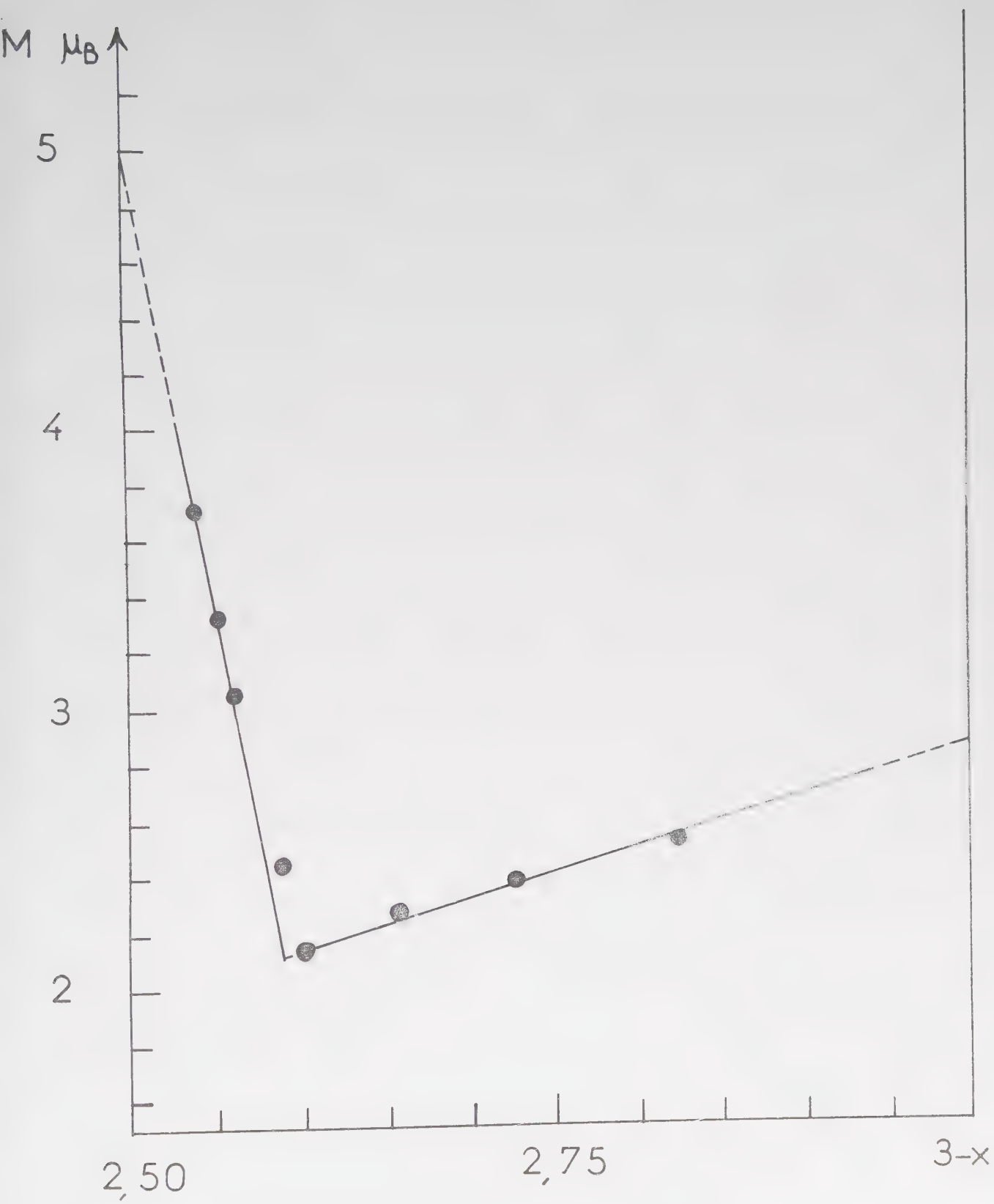


Fig 28

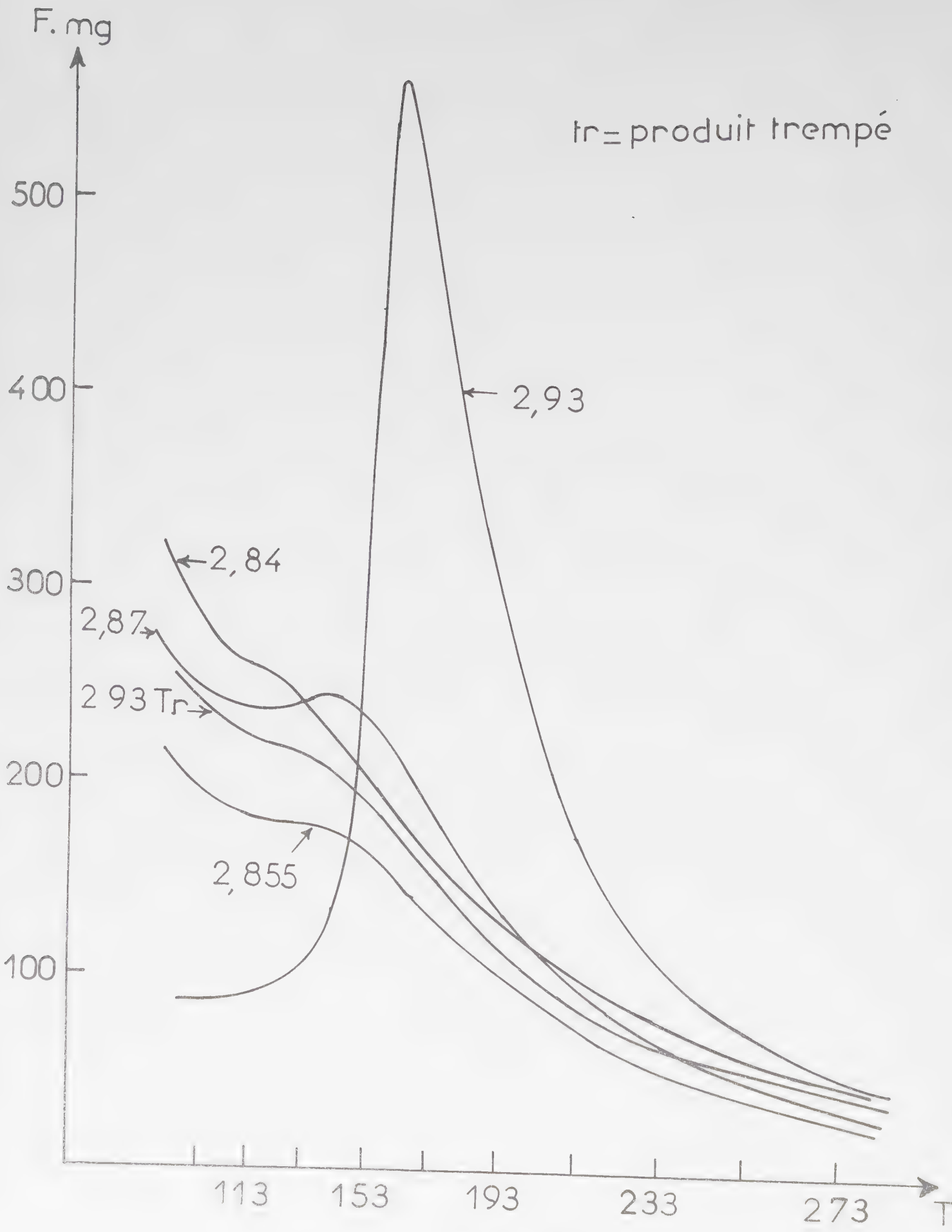
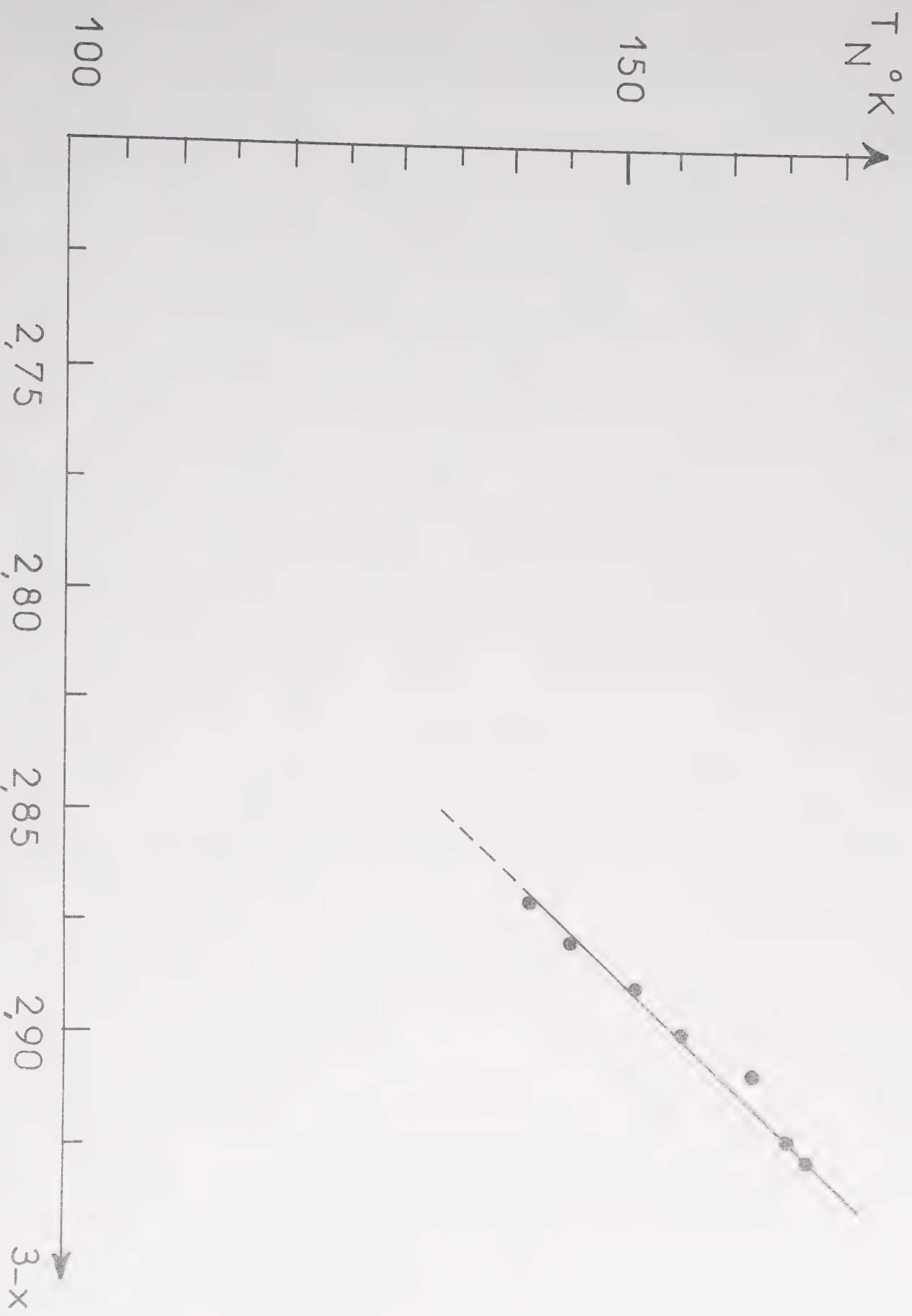


Fig 29



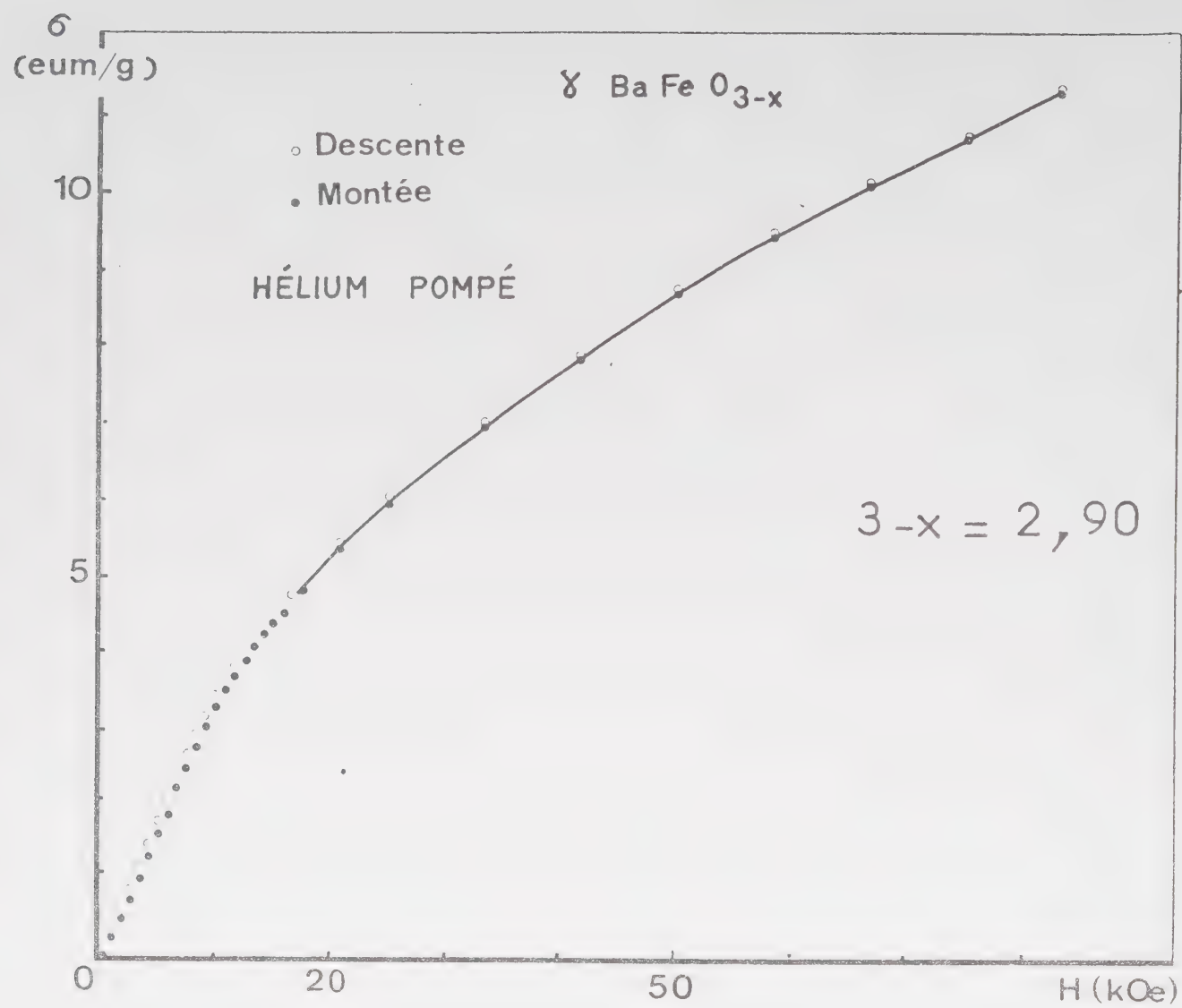


Fig 31

6
(eum/g)

γ BaFe O_{3-x}

$3-x = 2,86$

HÉLIUM

○ Descente

● Montée

5

10

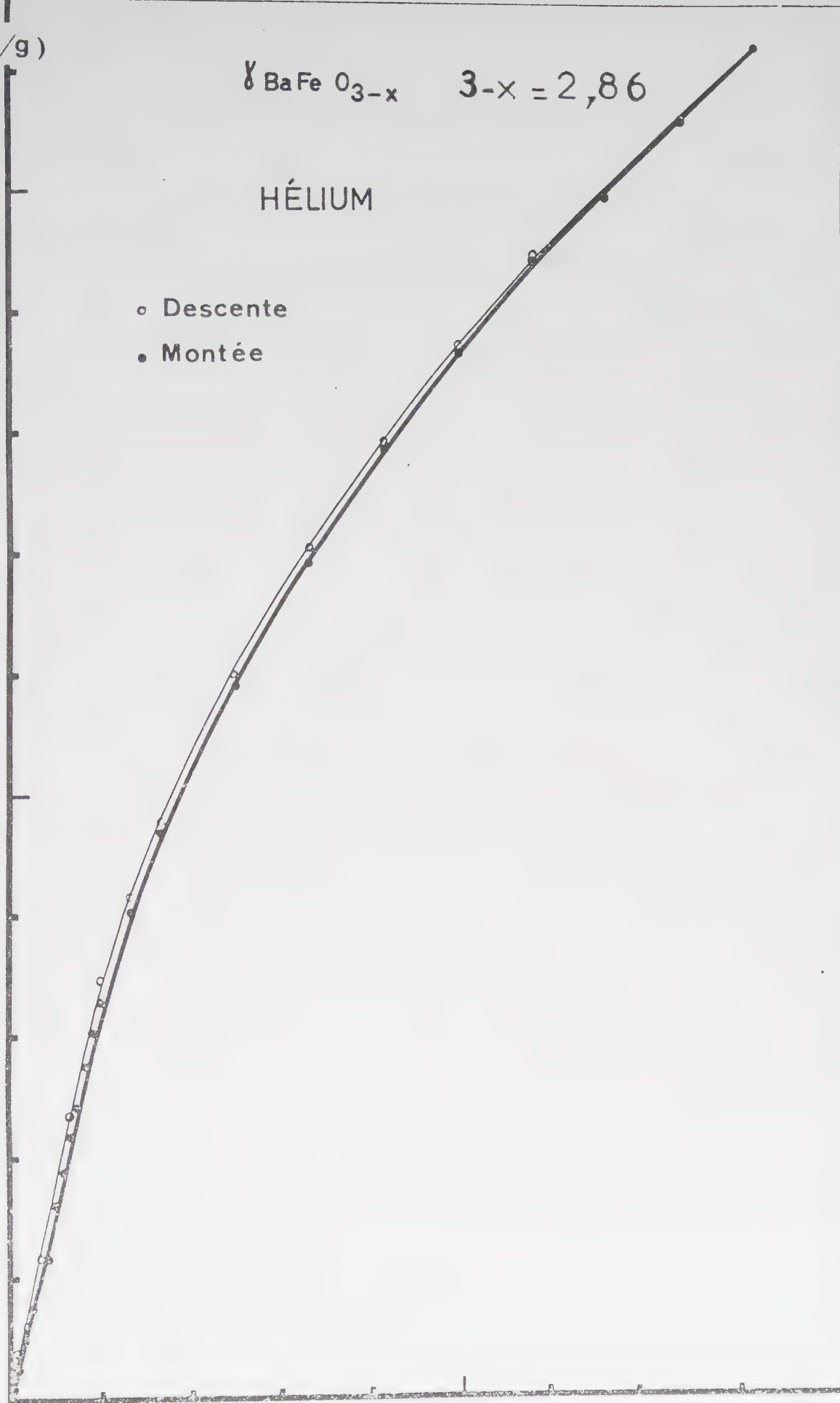
0

20

50

H (kOe)

Fig 32



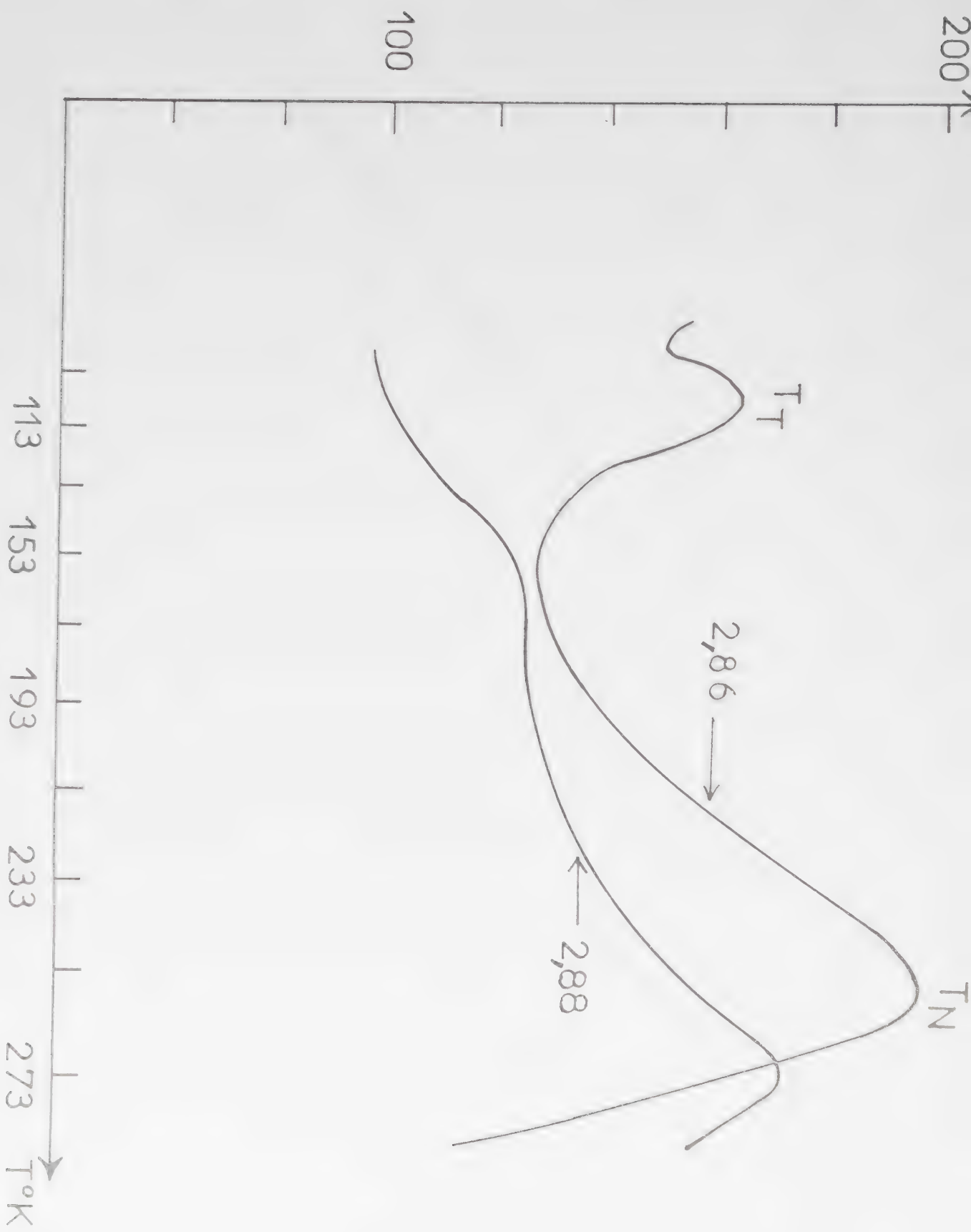


Fig 33

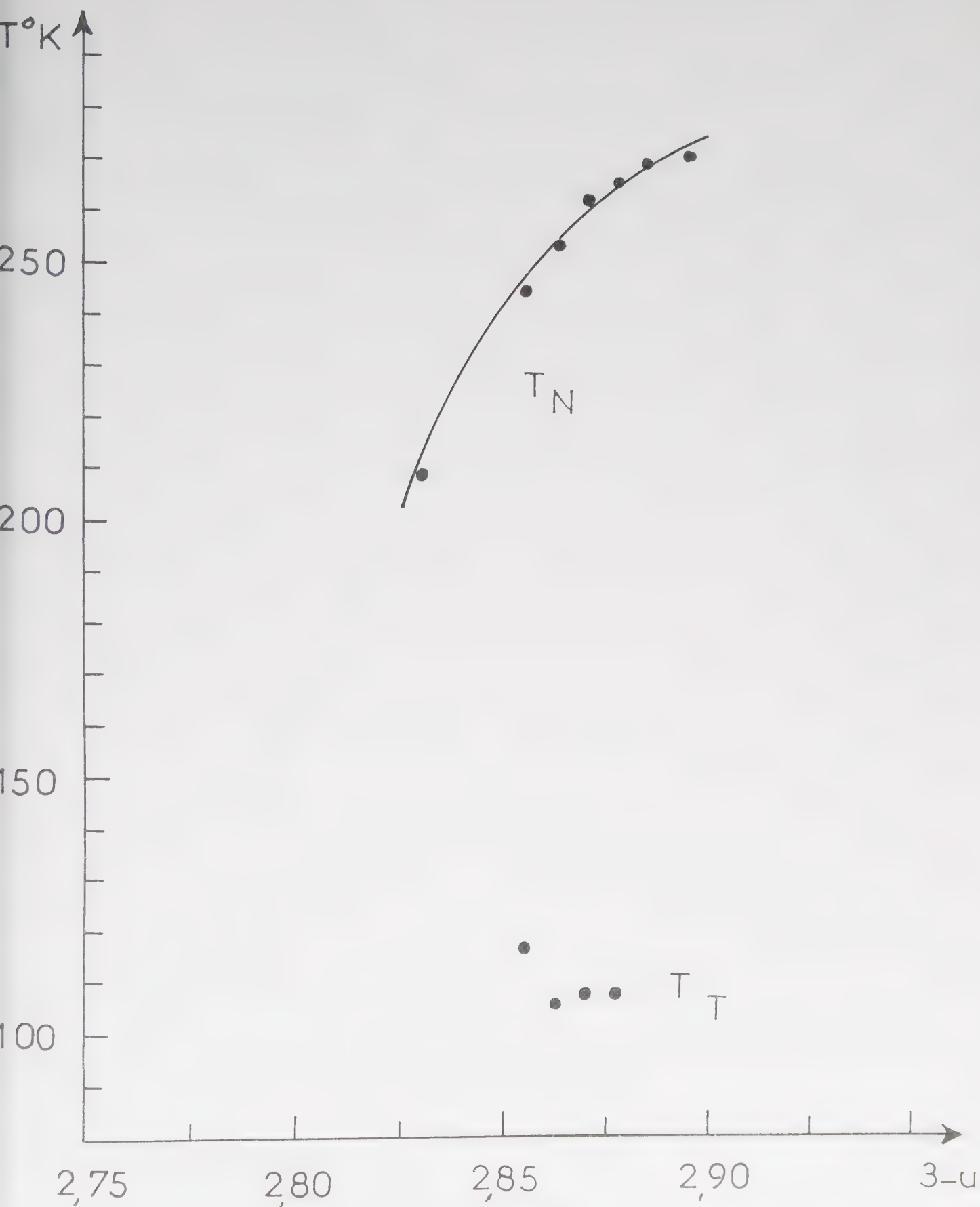


Fig 34

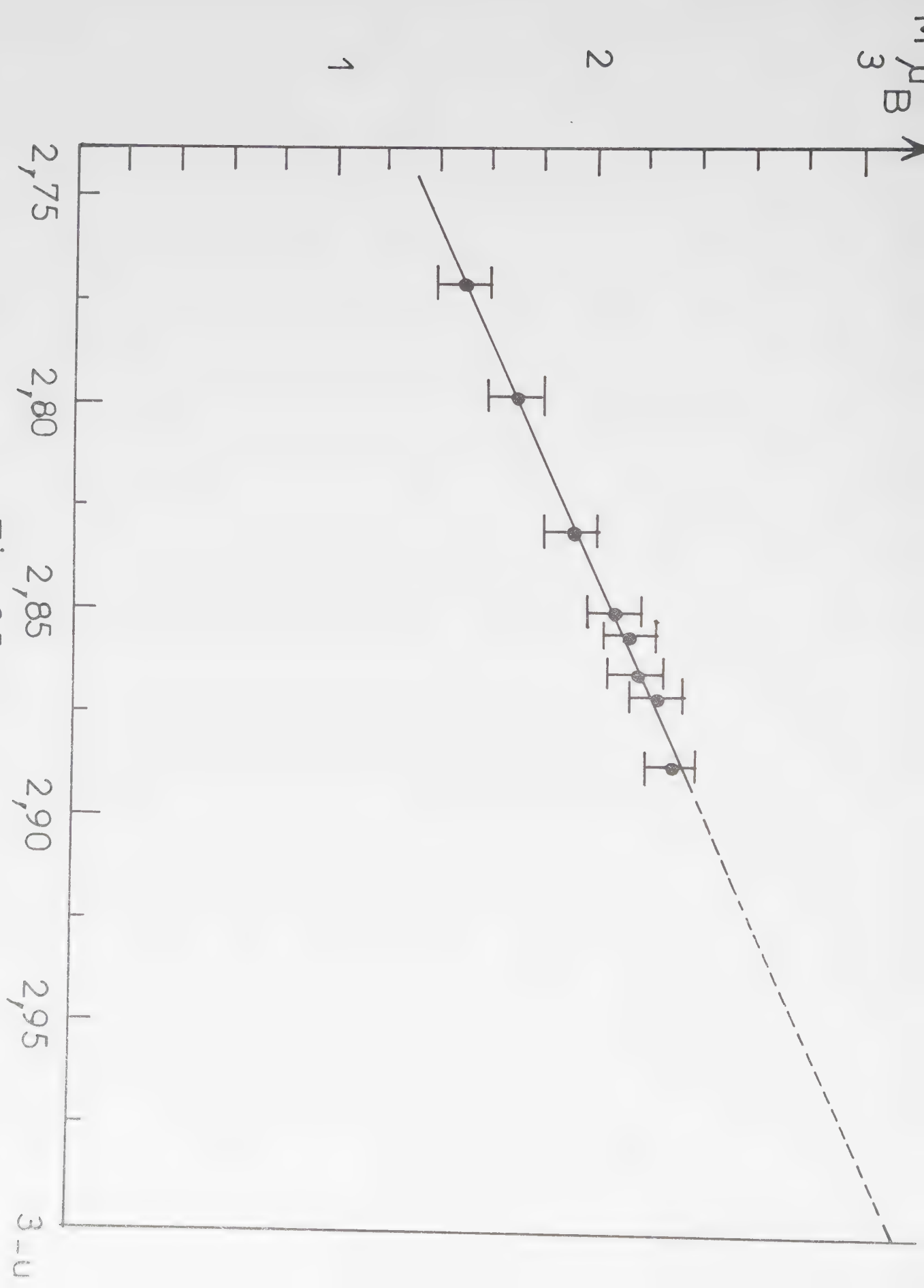


Fig 35

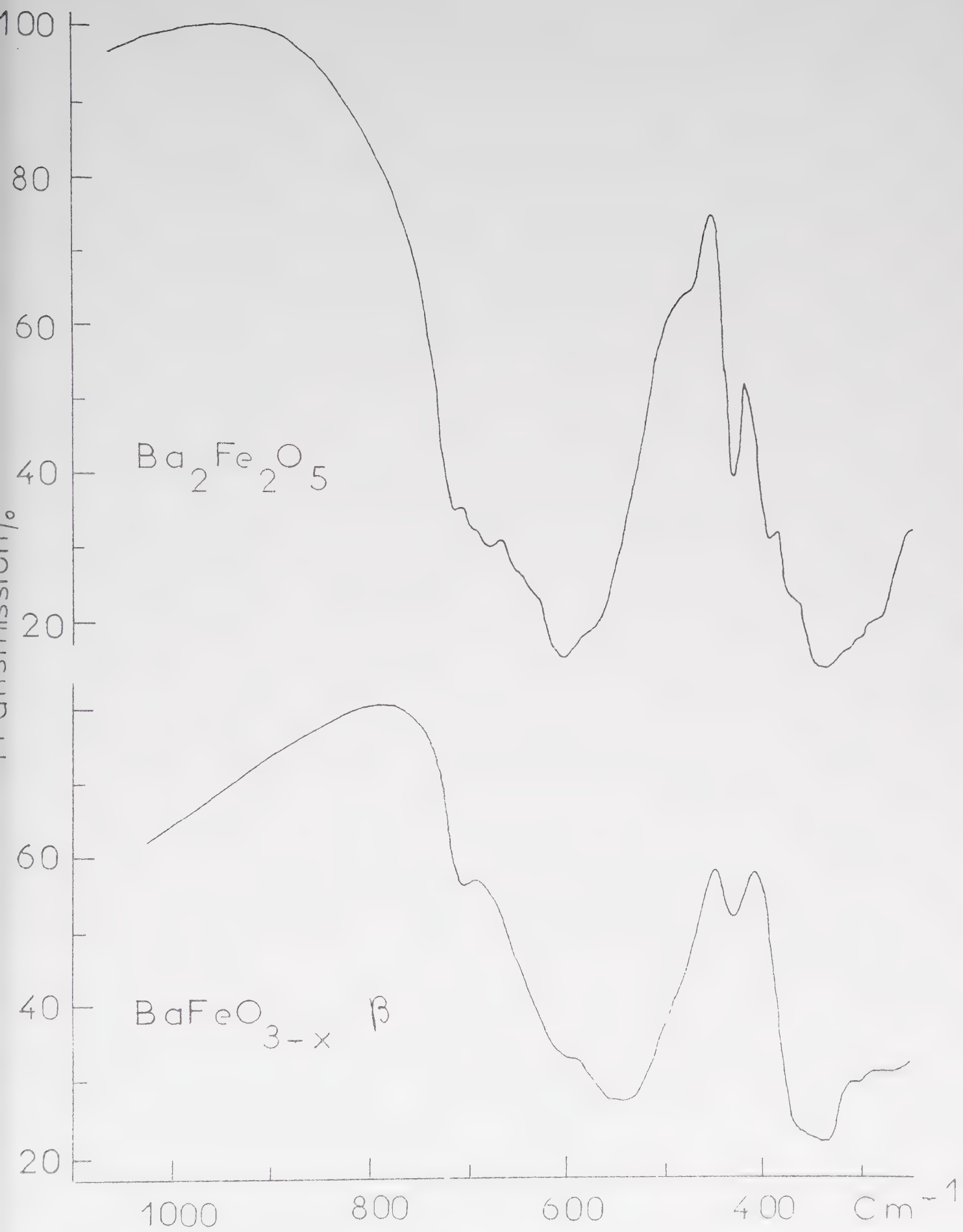


Fig 36

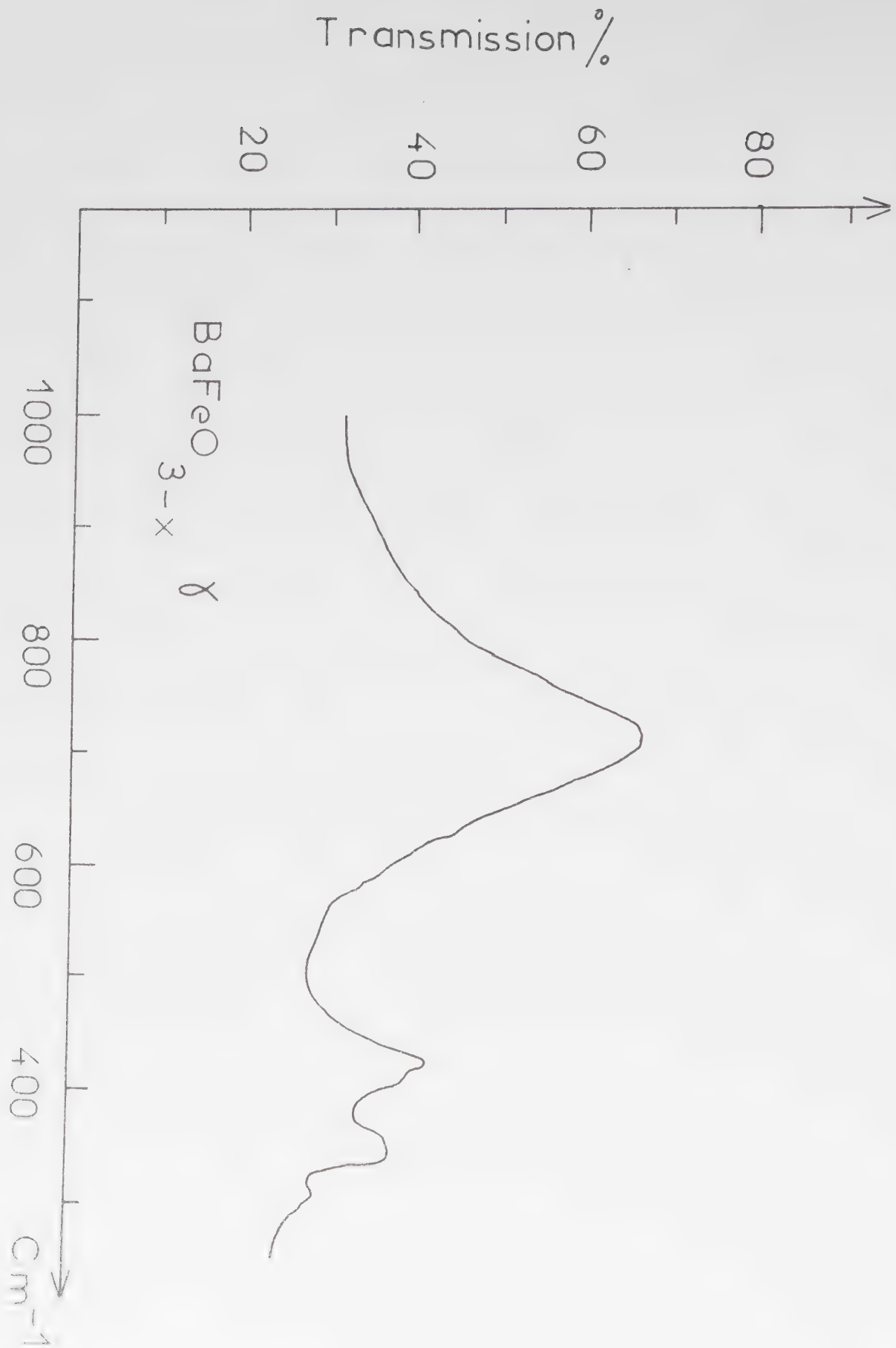


Fig 37

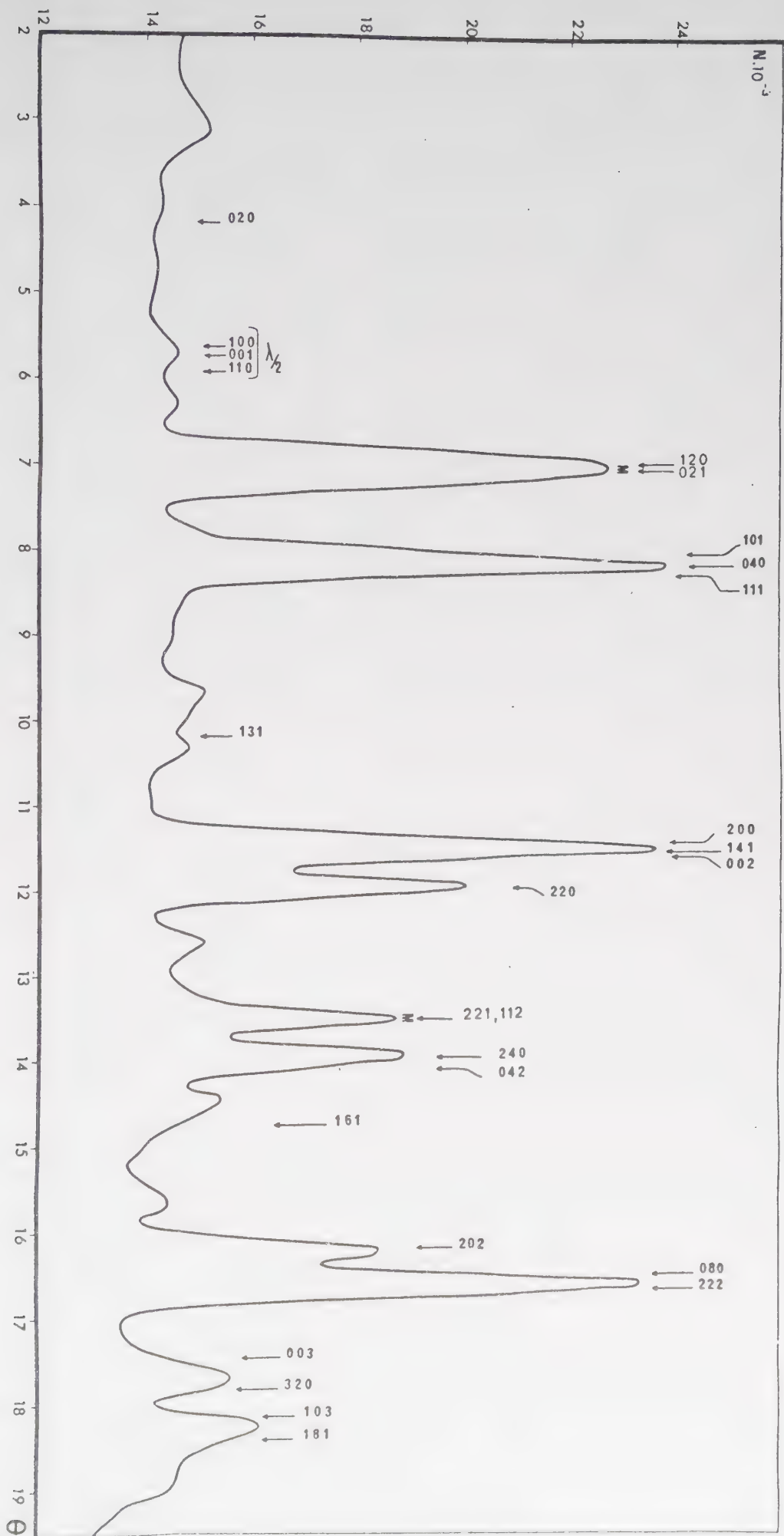


Fig 38

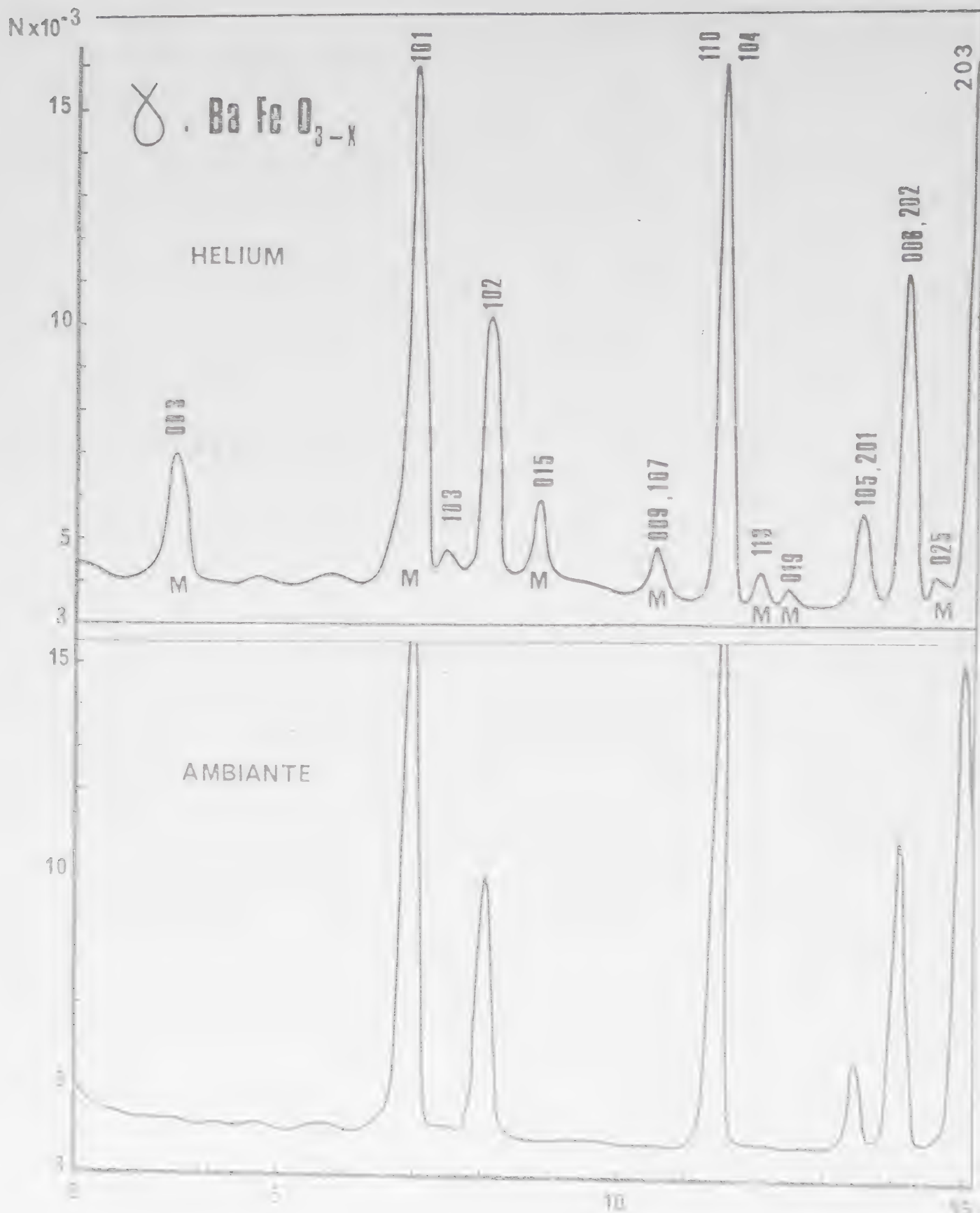


Fig. 30

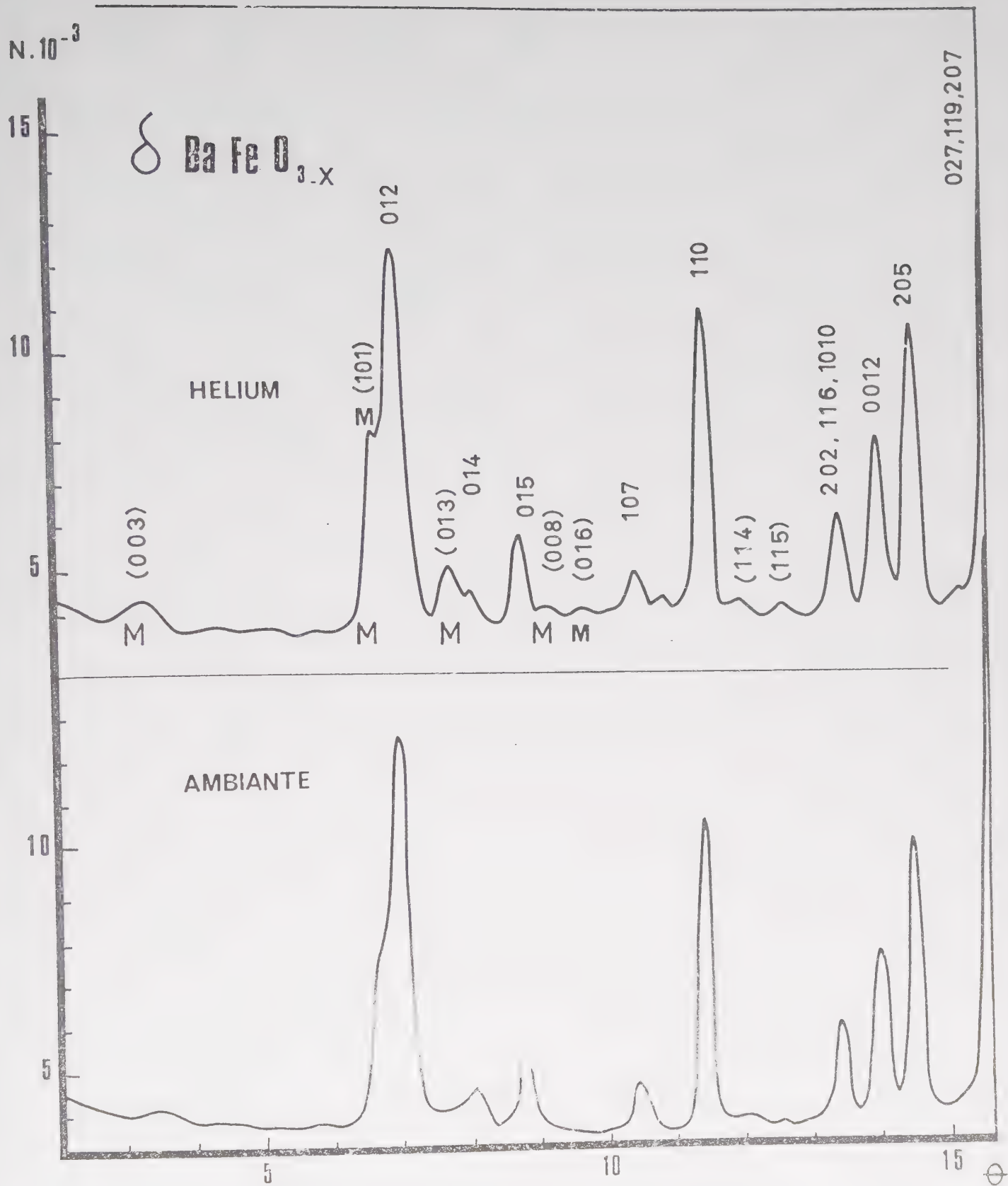


Fig 40



BaFeO_{2.5}

298°K

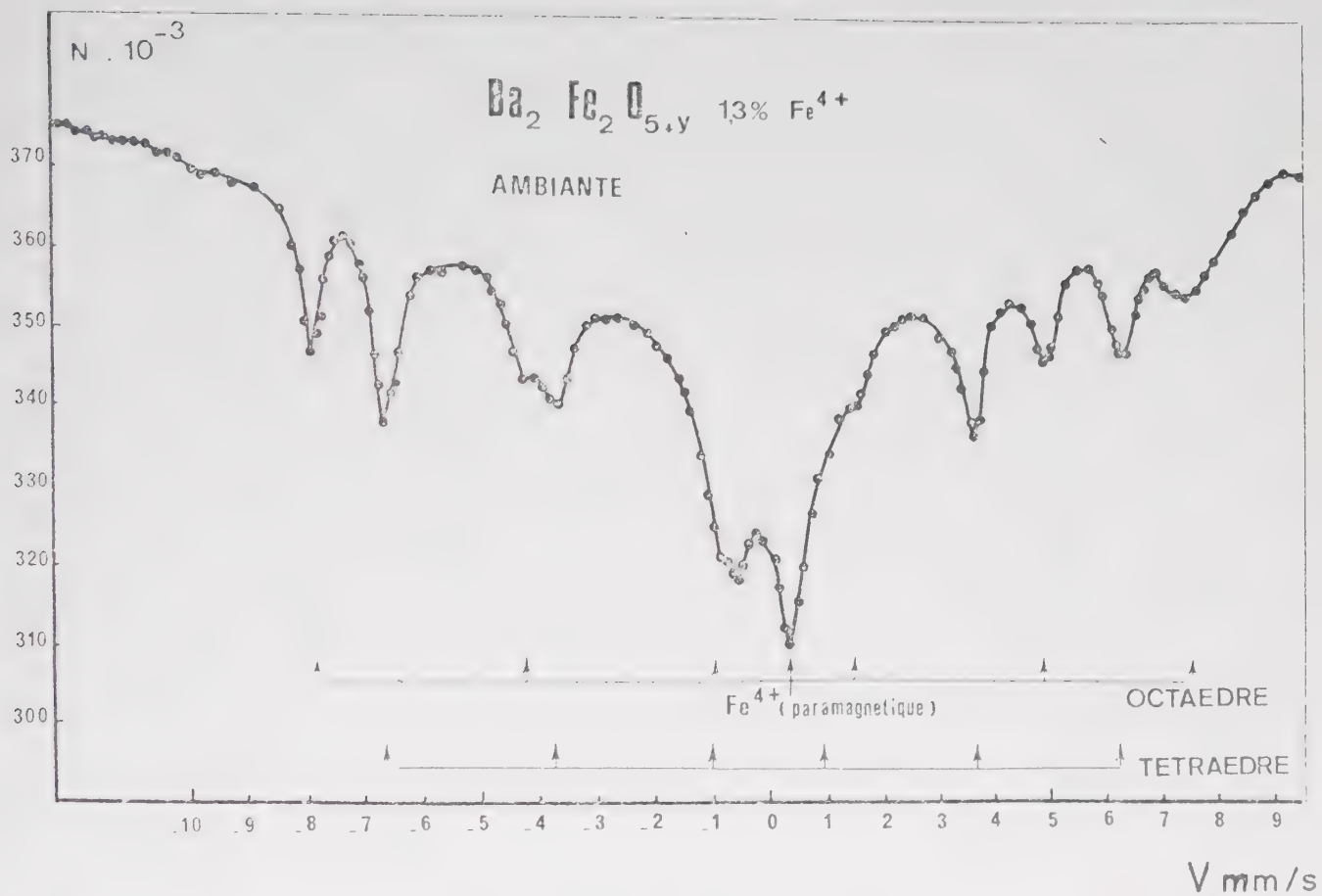


Fig 42

v mm/s

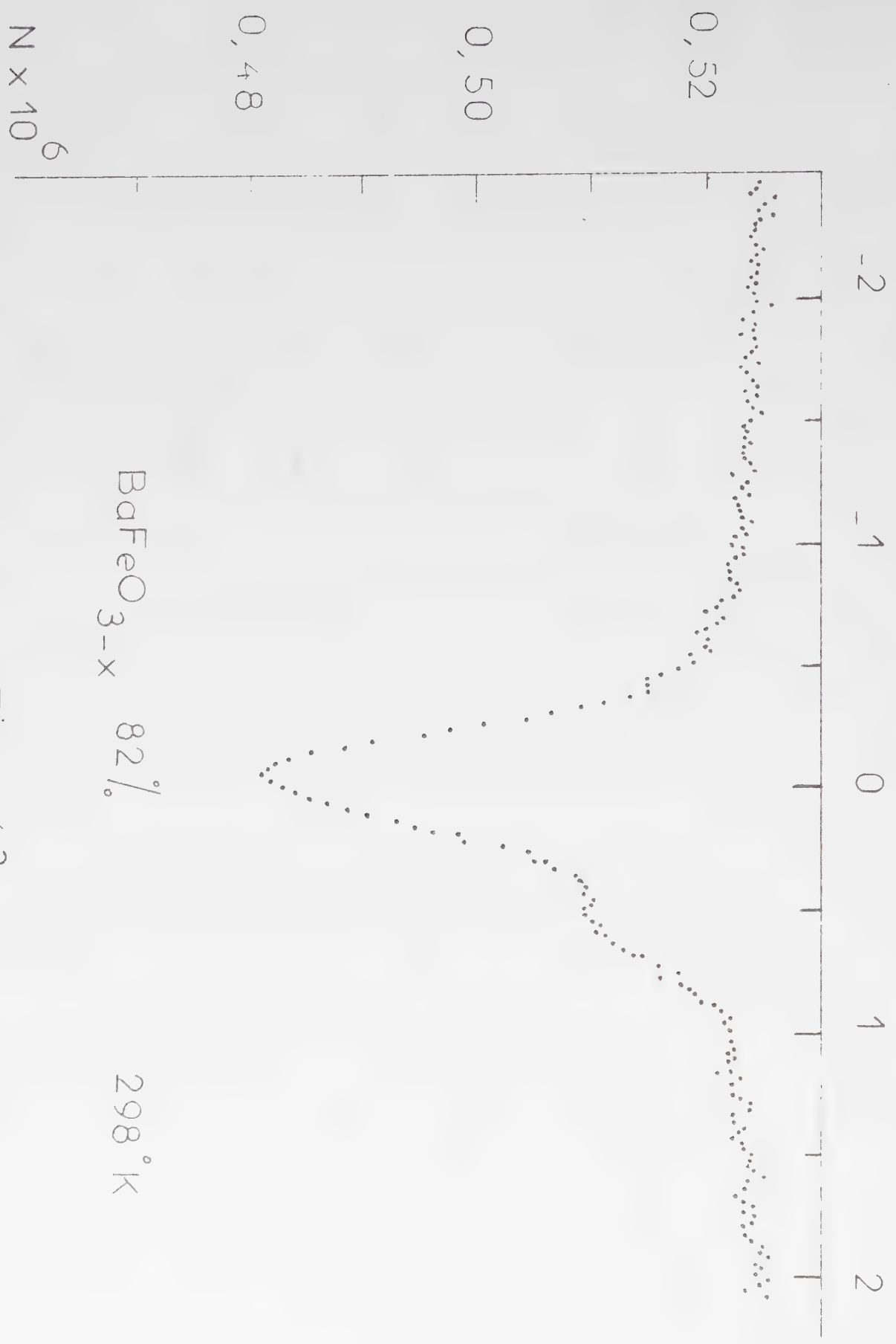


Fig 43

$\times 10^{-6}$

$v \text{ mm/s}$

-1

0

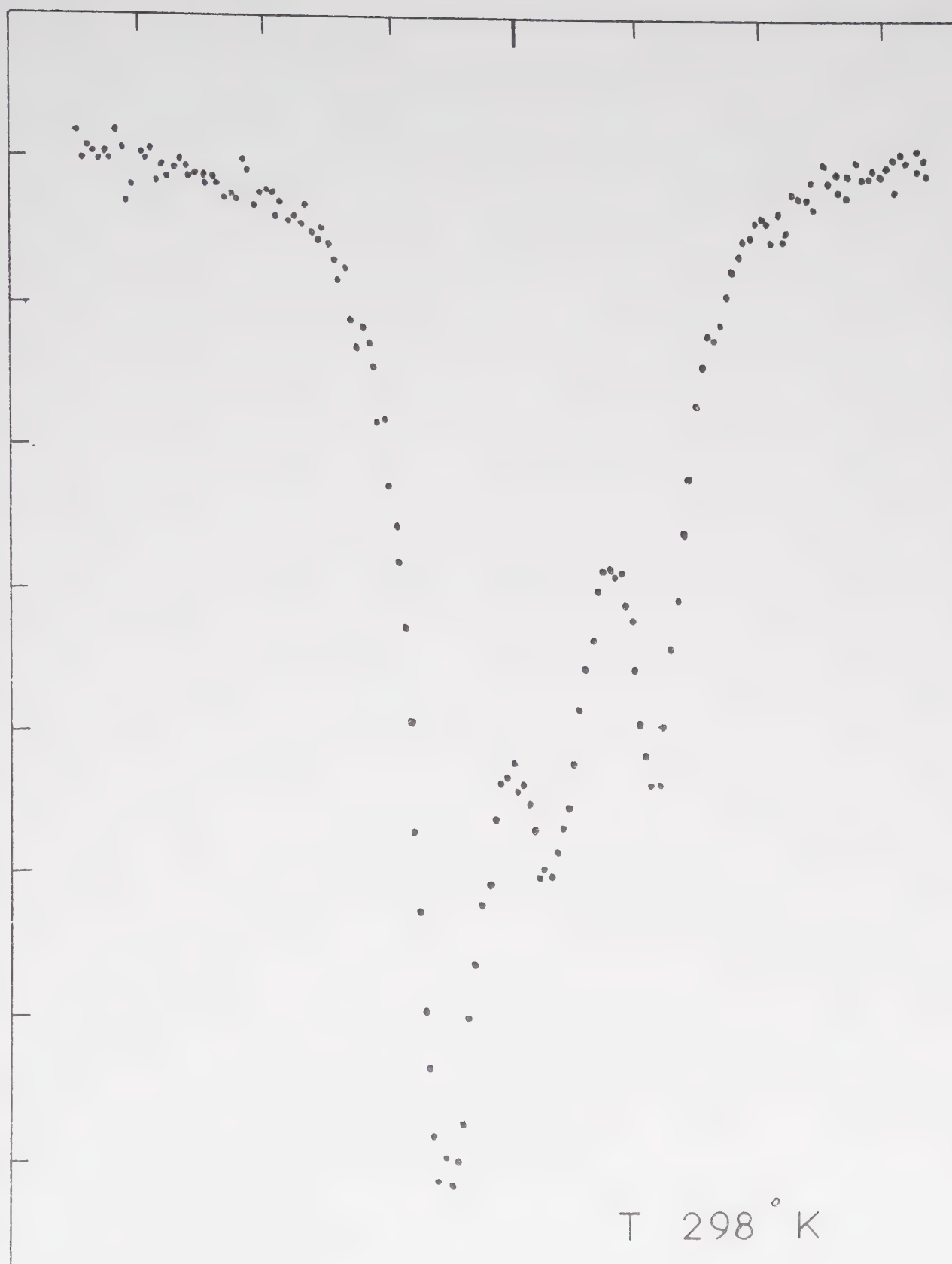
1

85

80

$T \text{ } 298^{\circ} \text{K}$

Fig 44



P_{O_2} Atm

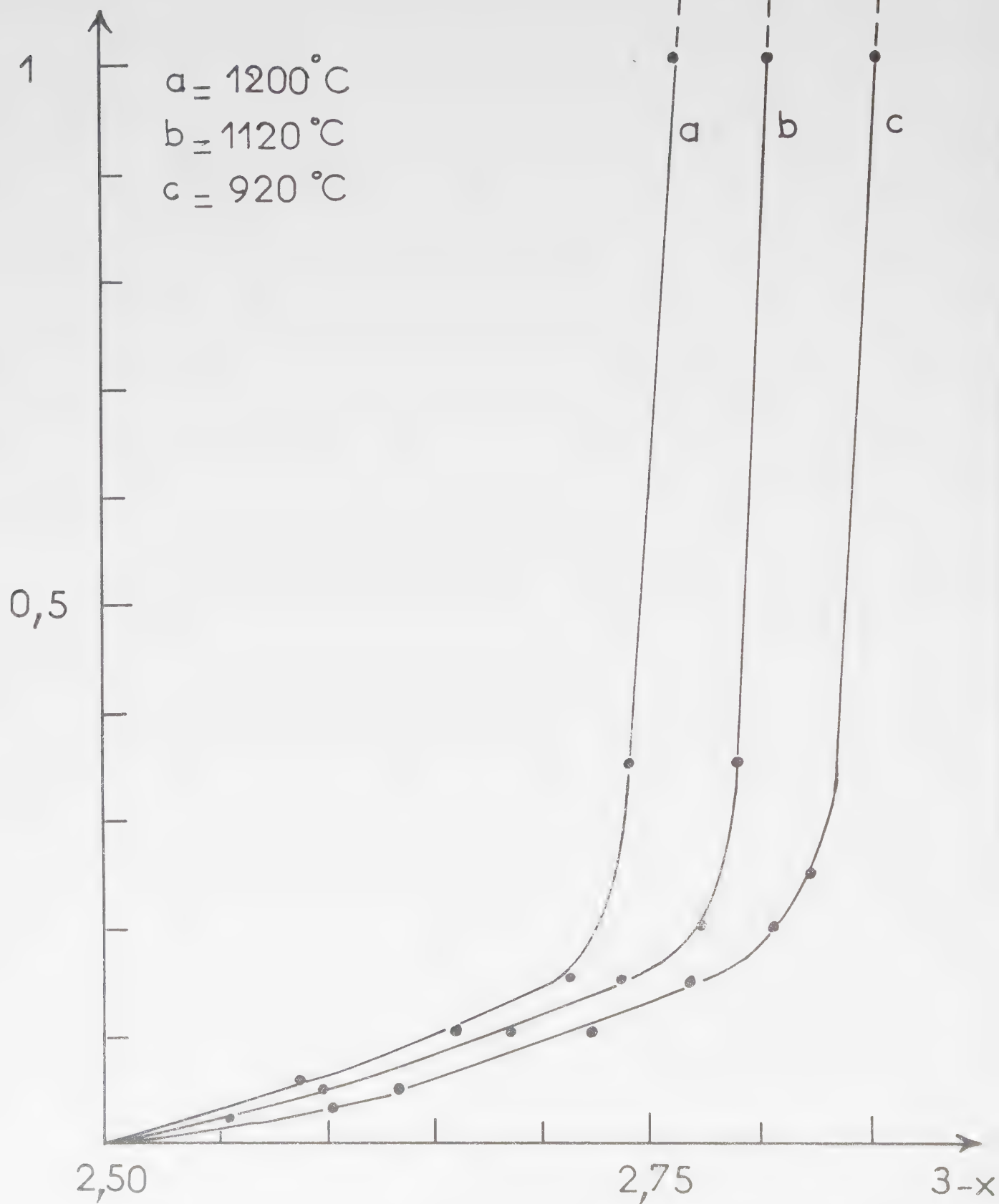


Fig 45

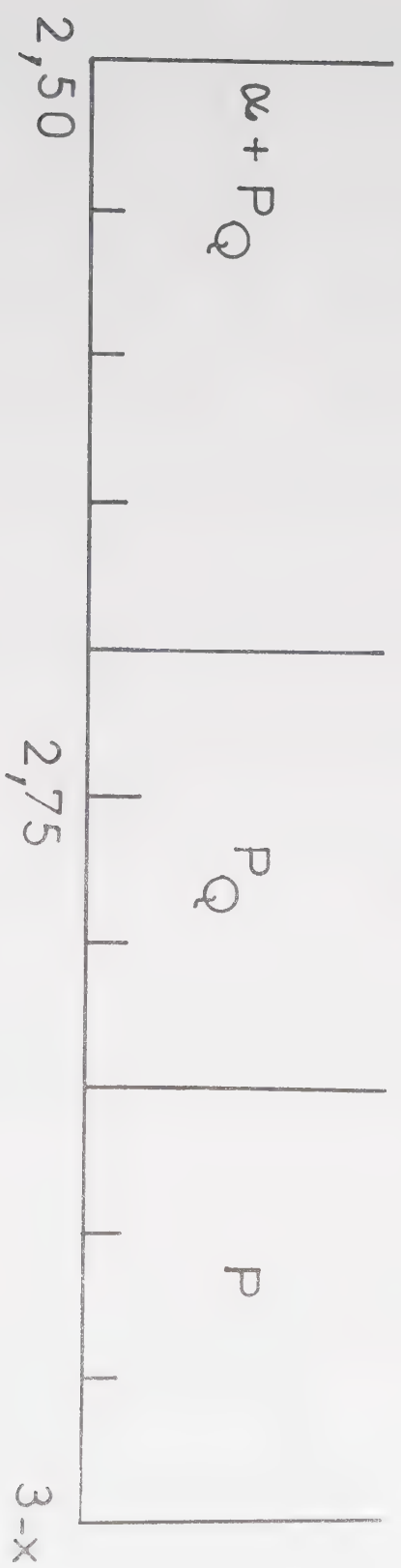


Fig 46

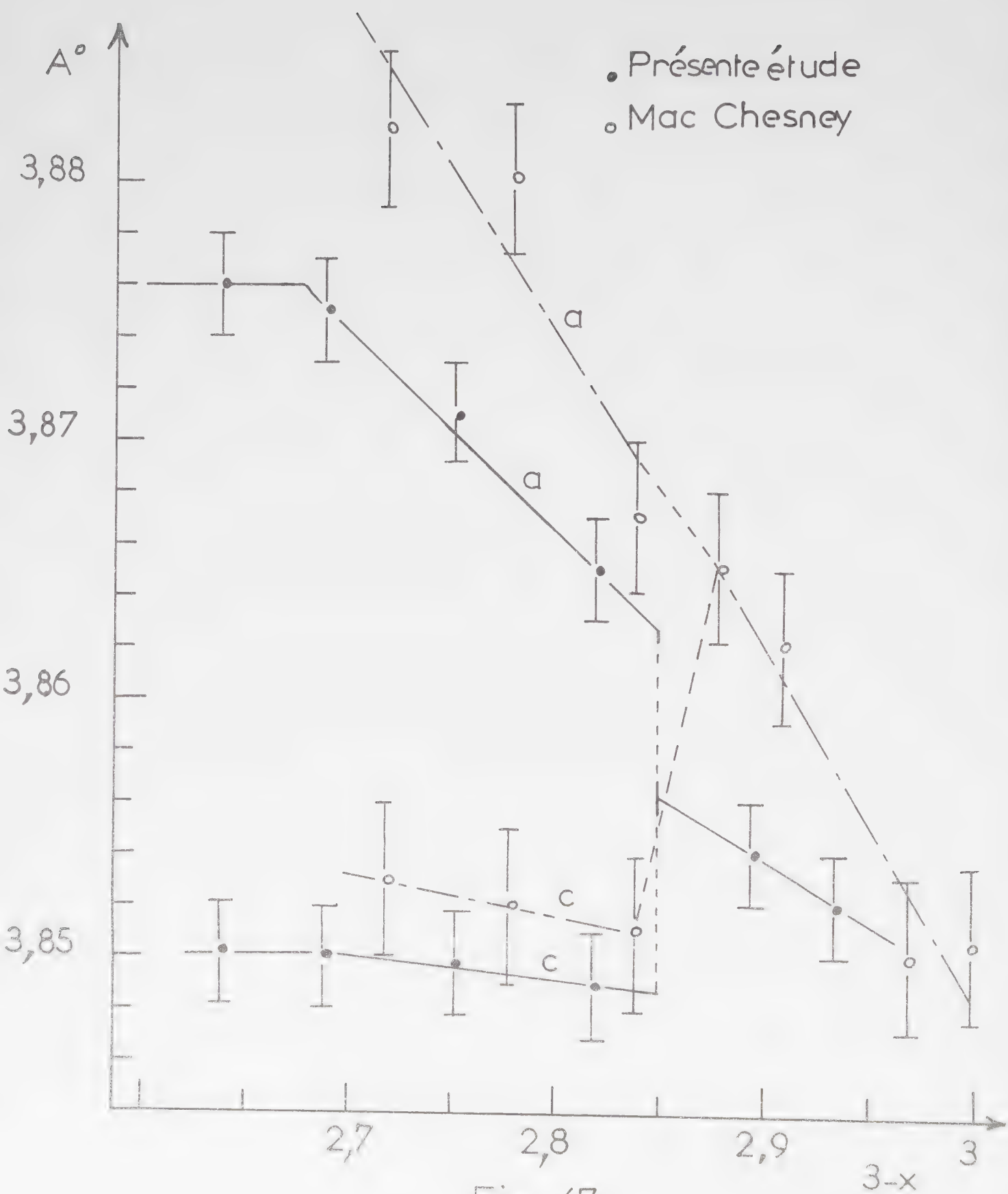


Fig 47

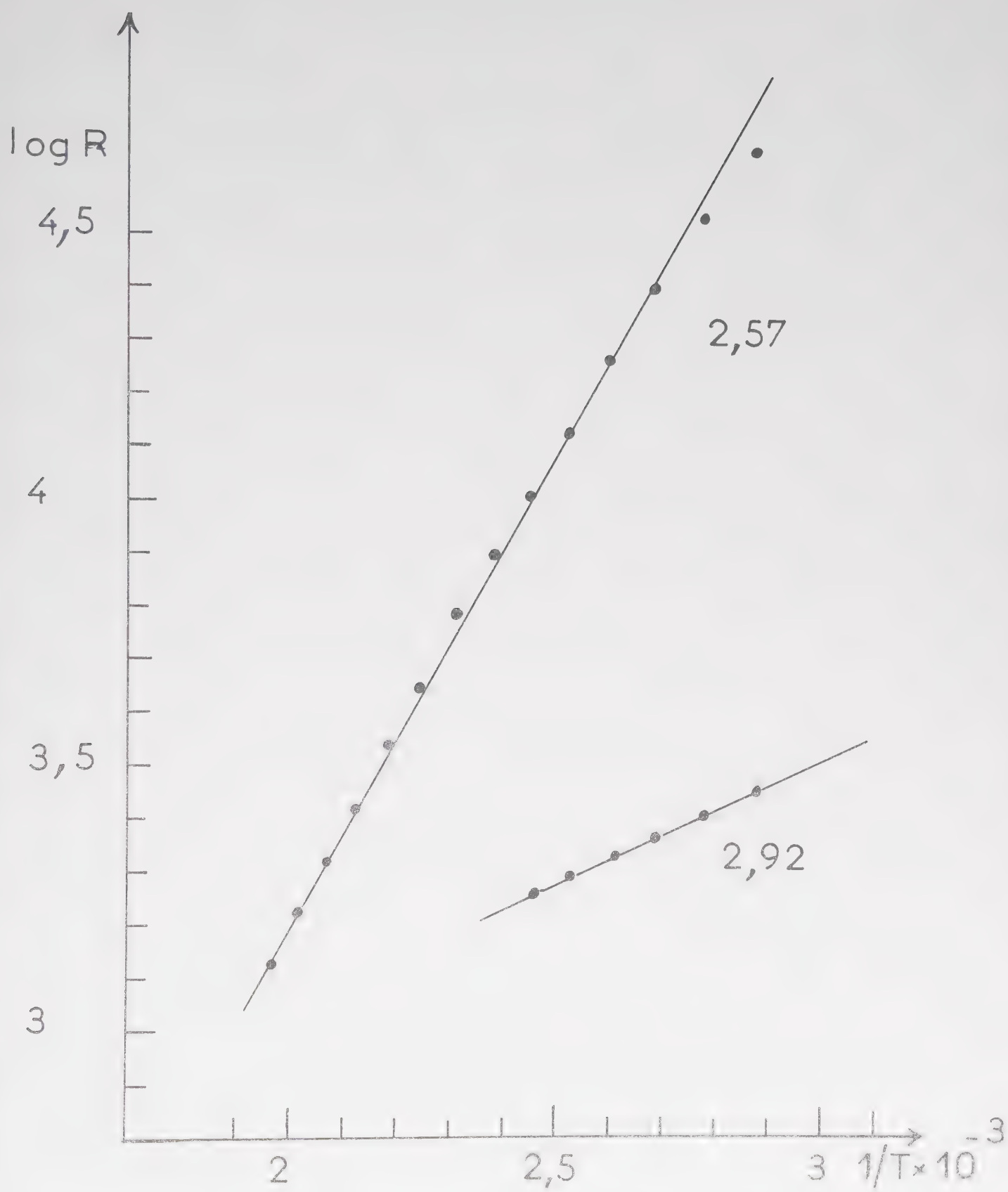


Fig 48

o résultats de Mac CHESNEY

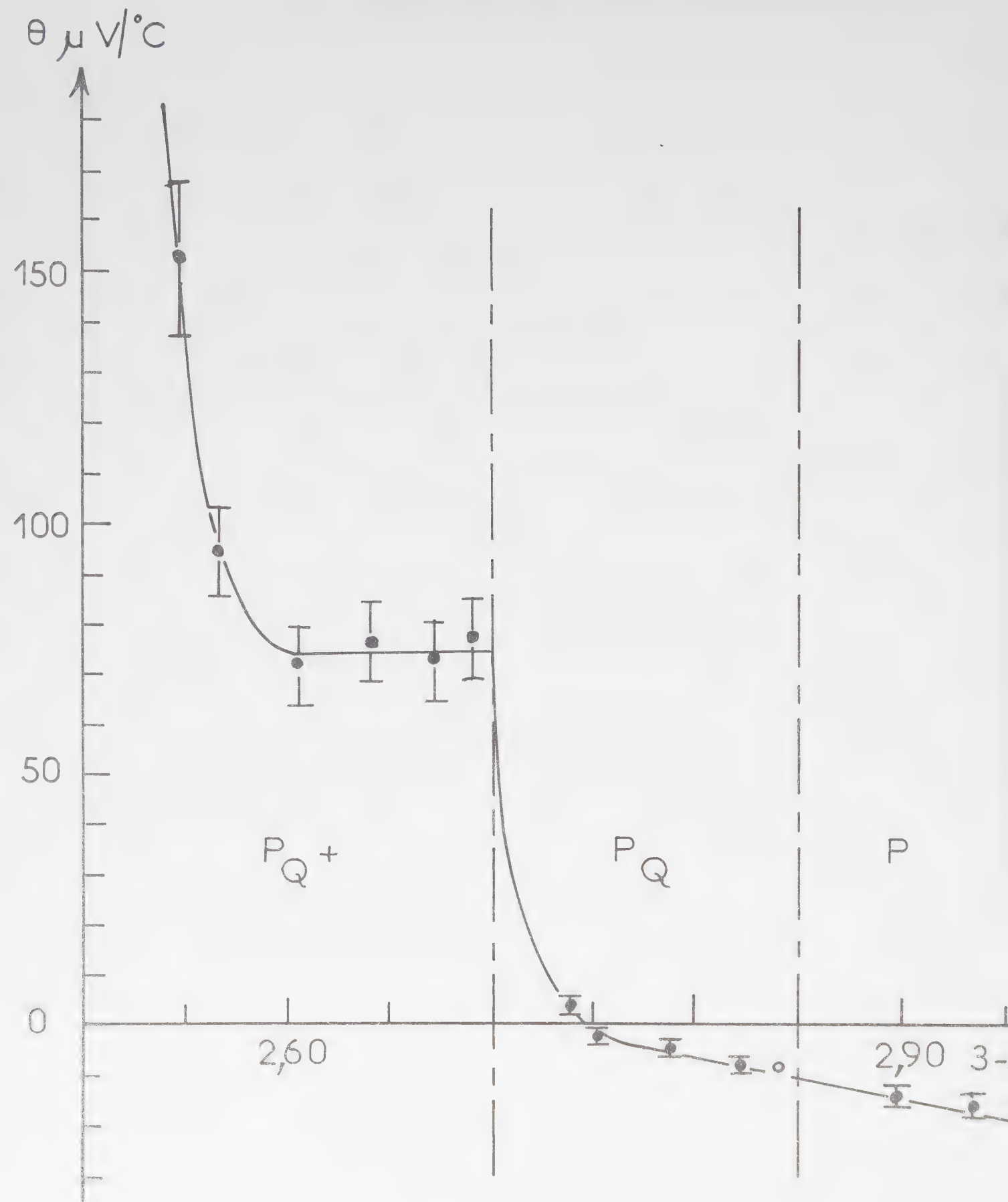
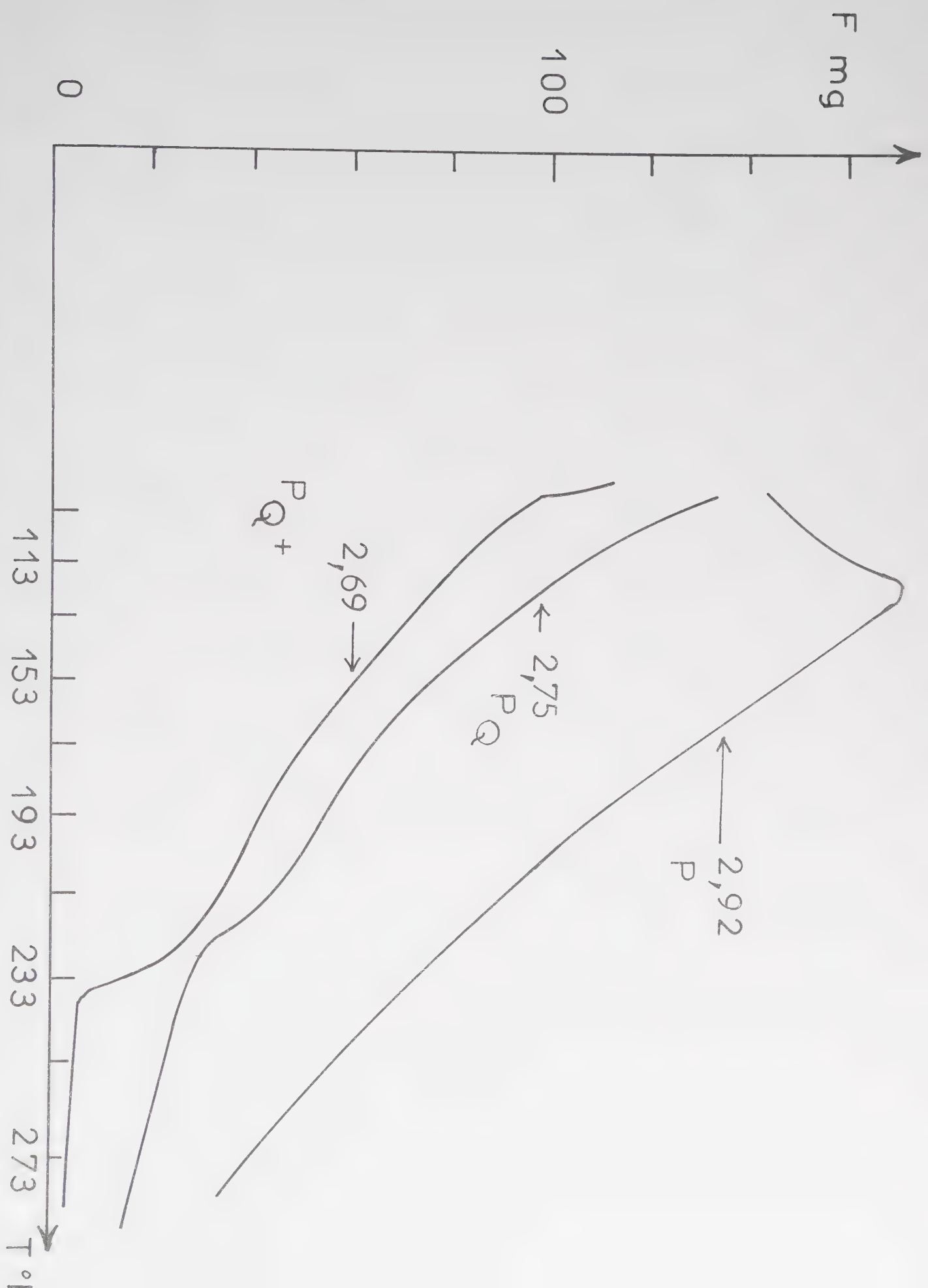
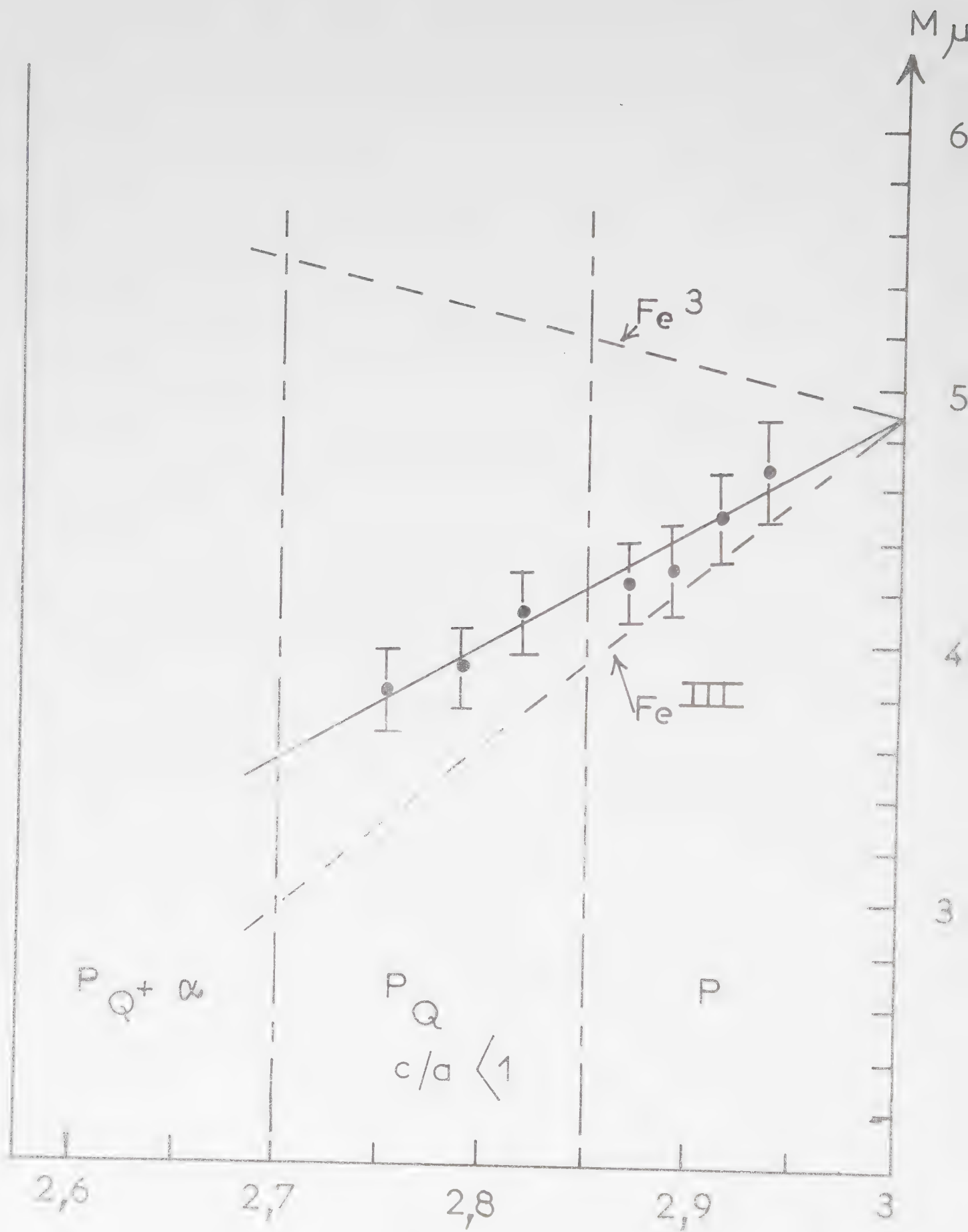


Fig 49





$\frac{\text{Ba}}{\text{Ba}+\text{Sr}}$

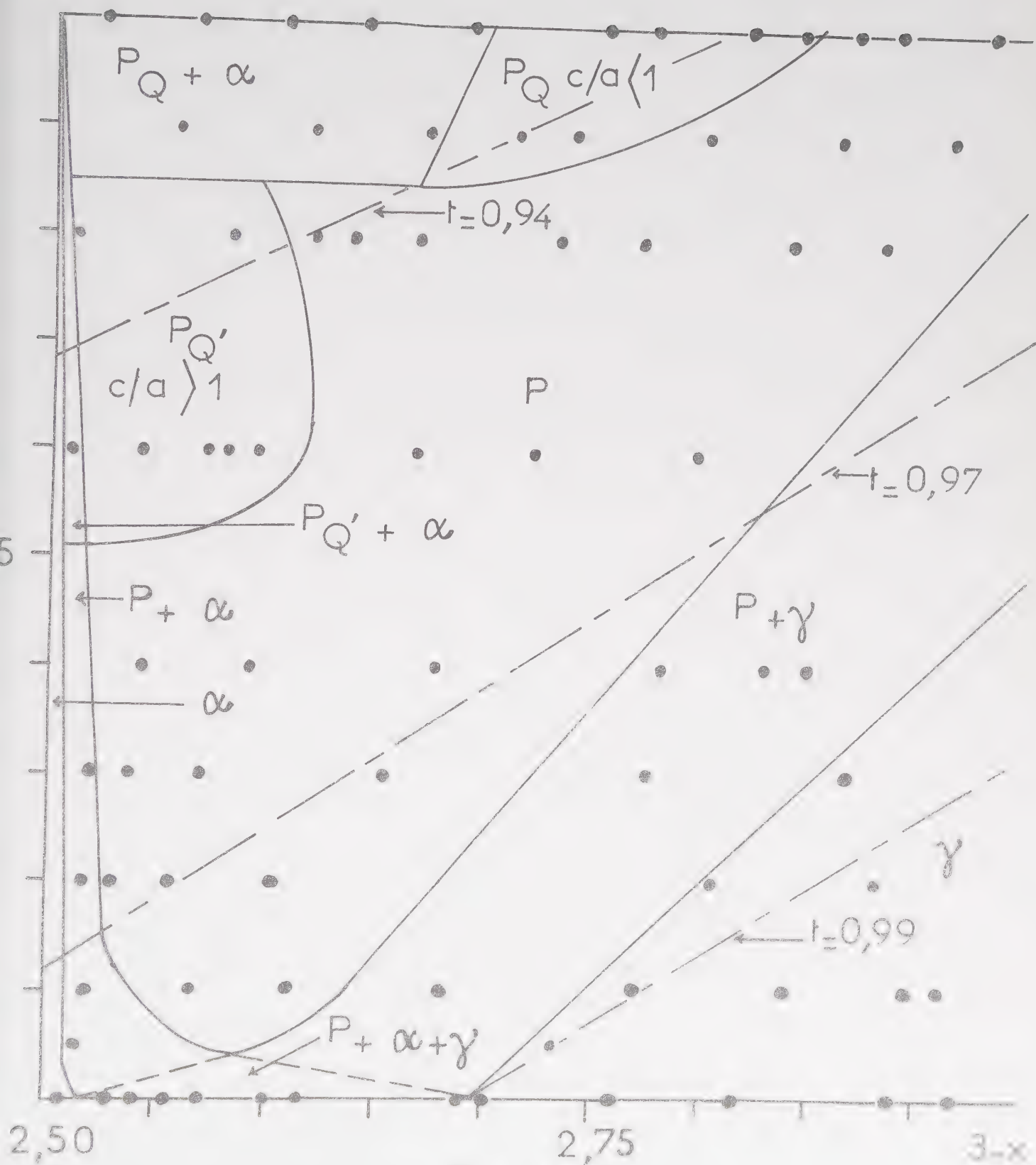
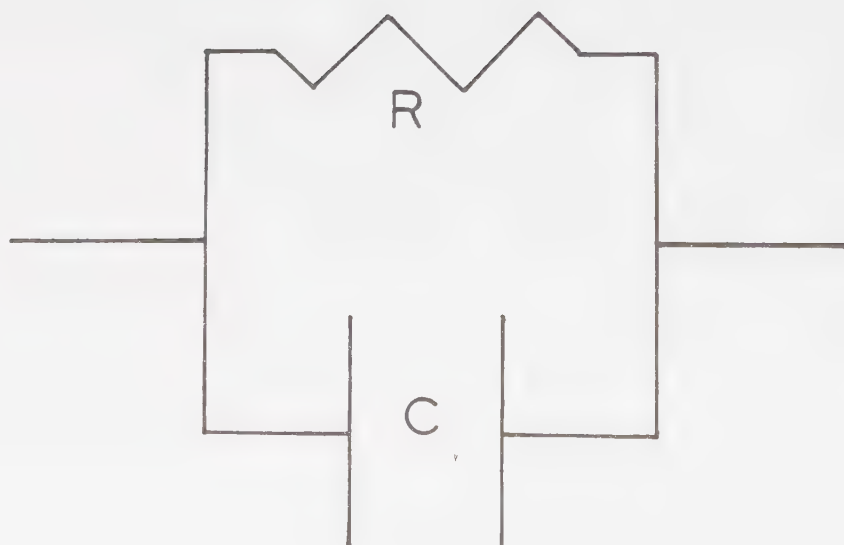


Fig 52

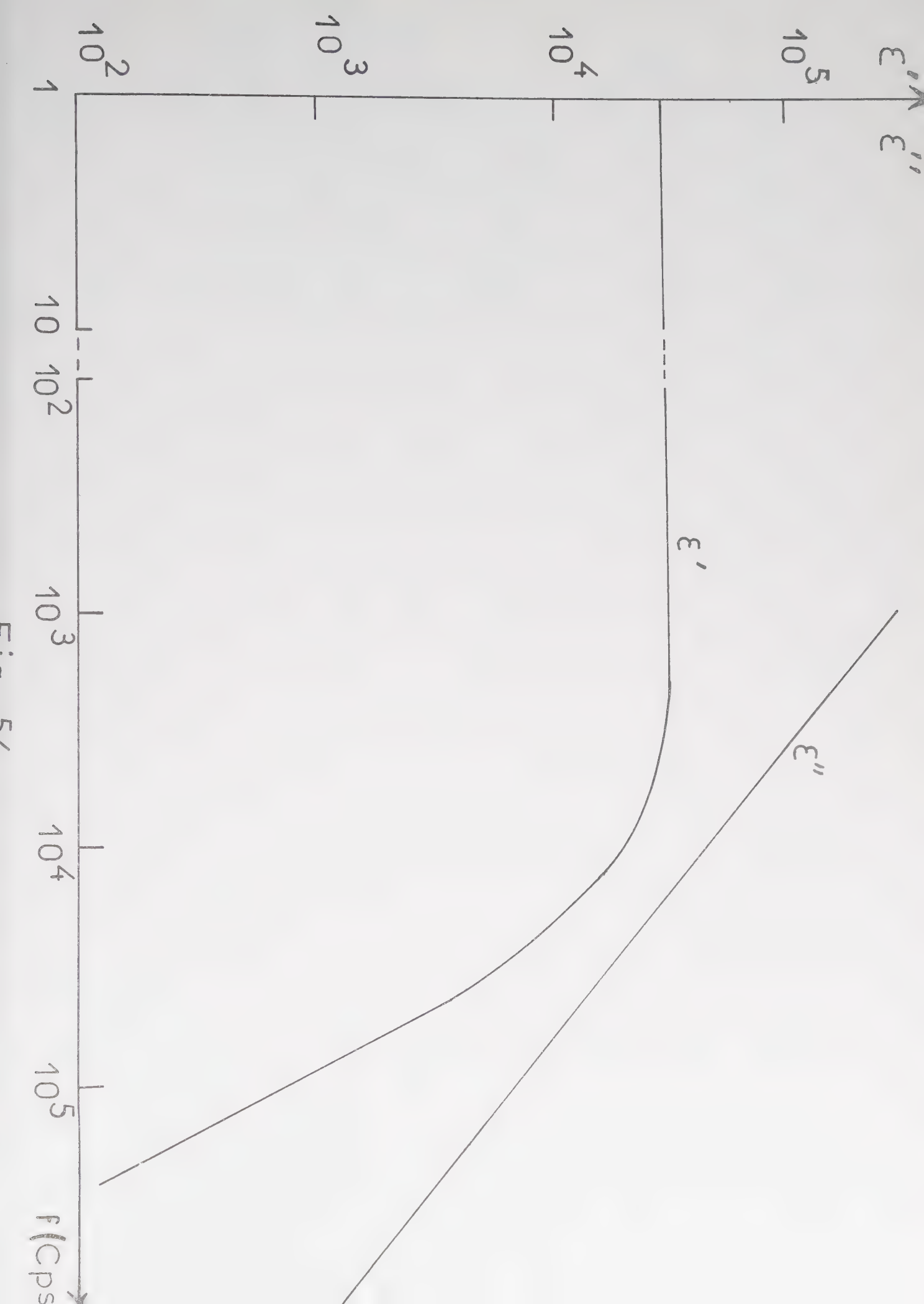


a



b

Fig 53



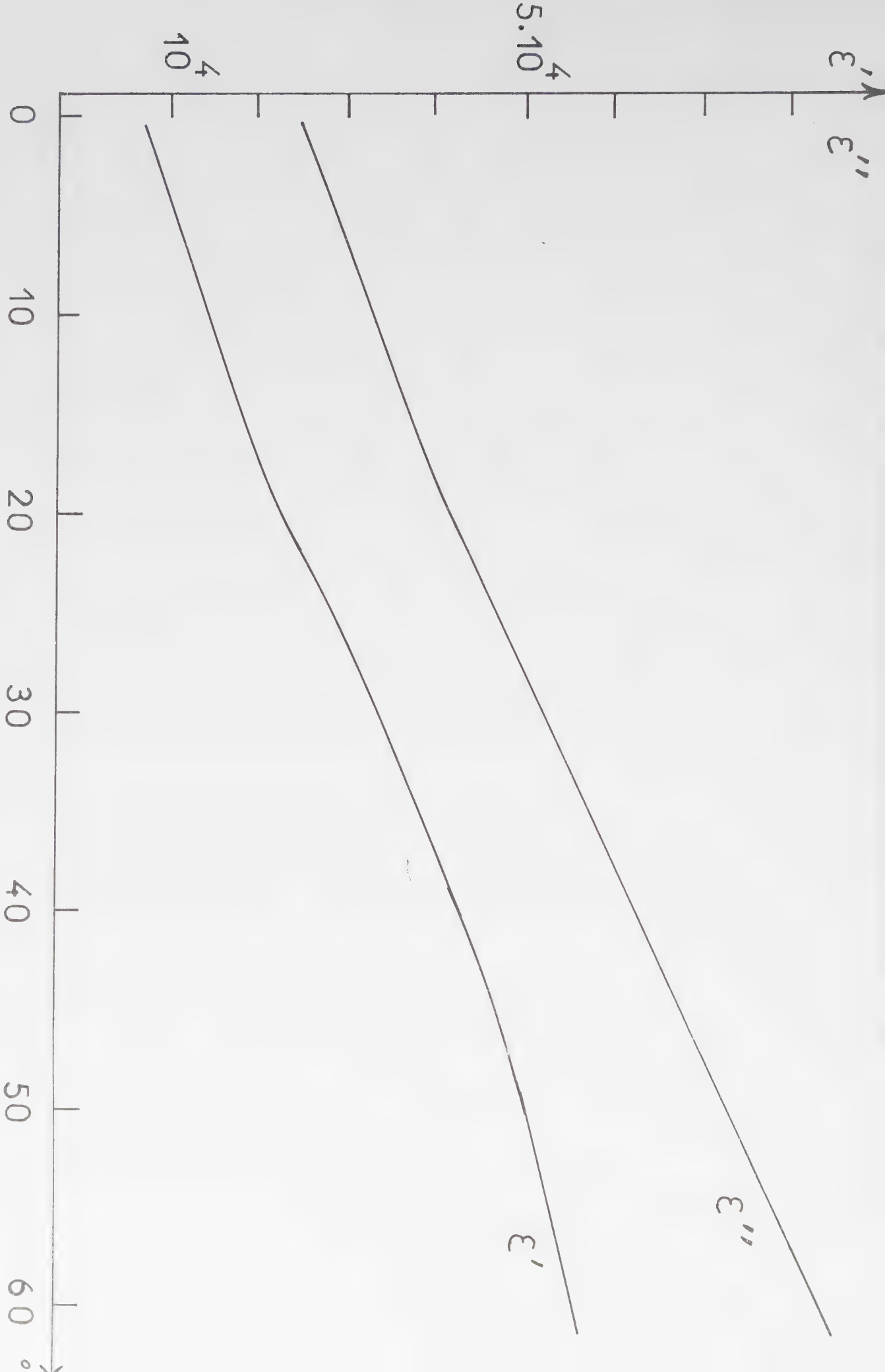


Fig 55

a BaFeO_{3-x}

b SrFeO_{3-x}

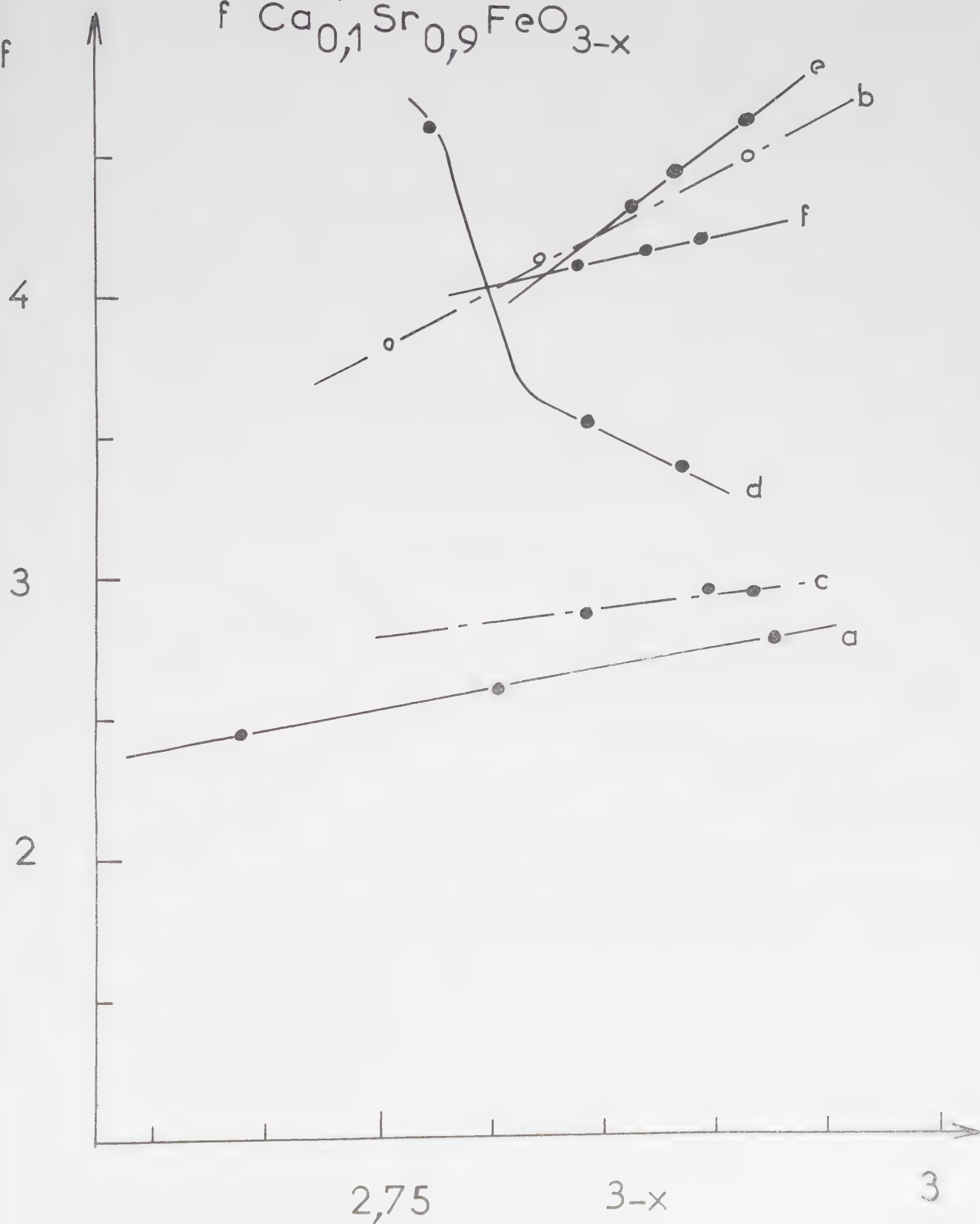
c $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{FeO}_{3-x}$

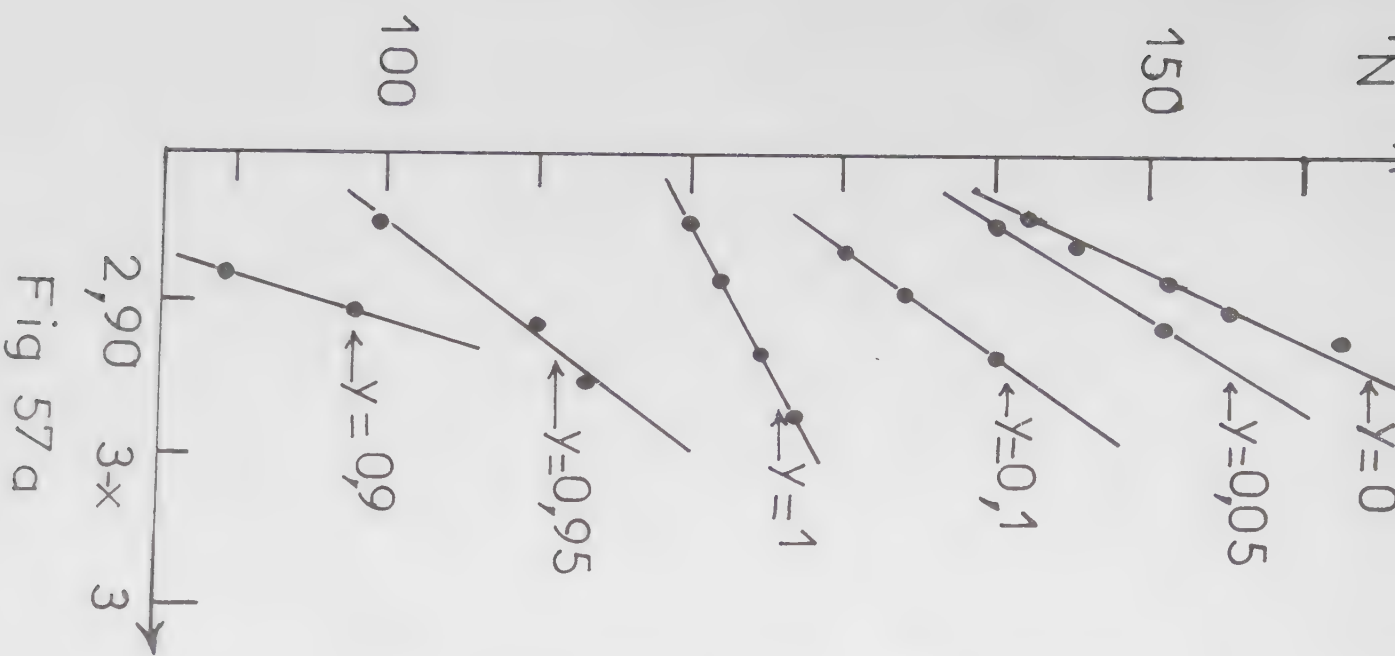
d $\text{Ba}_{0,2}\text{Sr}_{0,8}\text{FeO}_{3-x}$

e $\text{Ba}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3-x}$

f $\text{Ca}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_{3-x}$

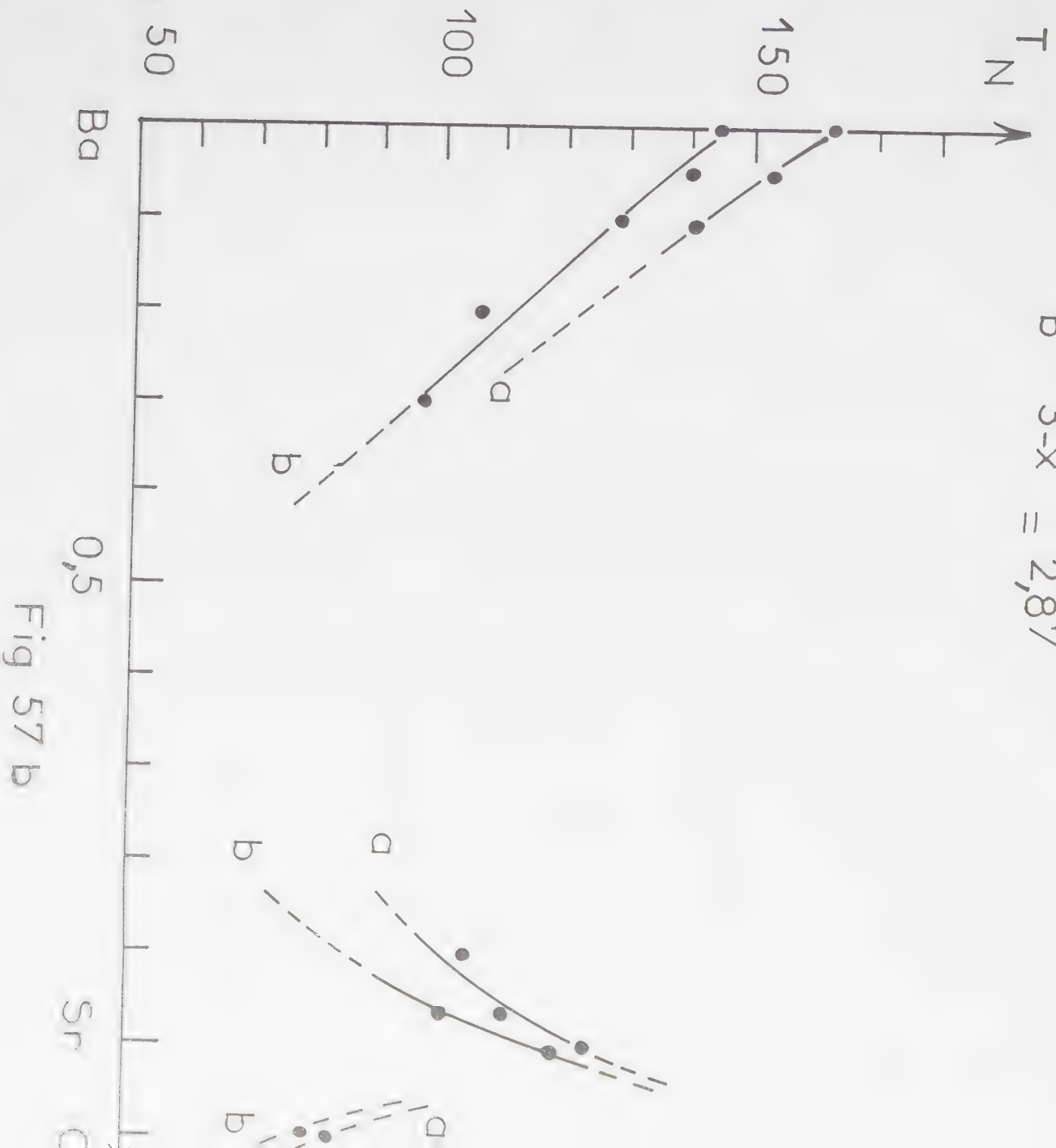
eff

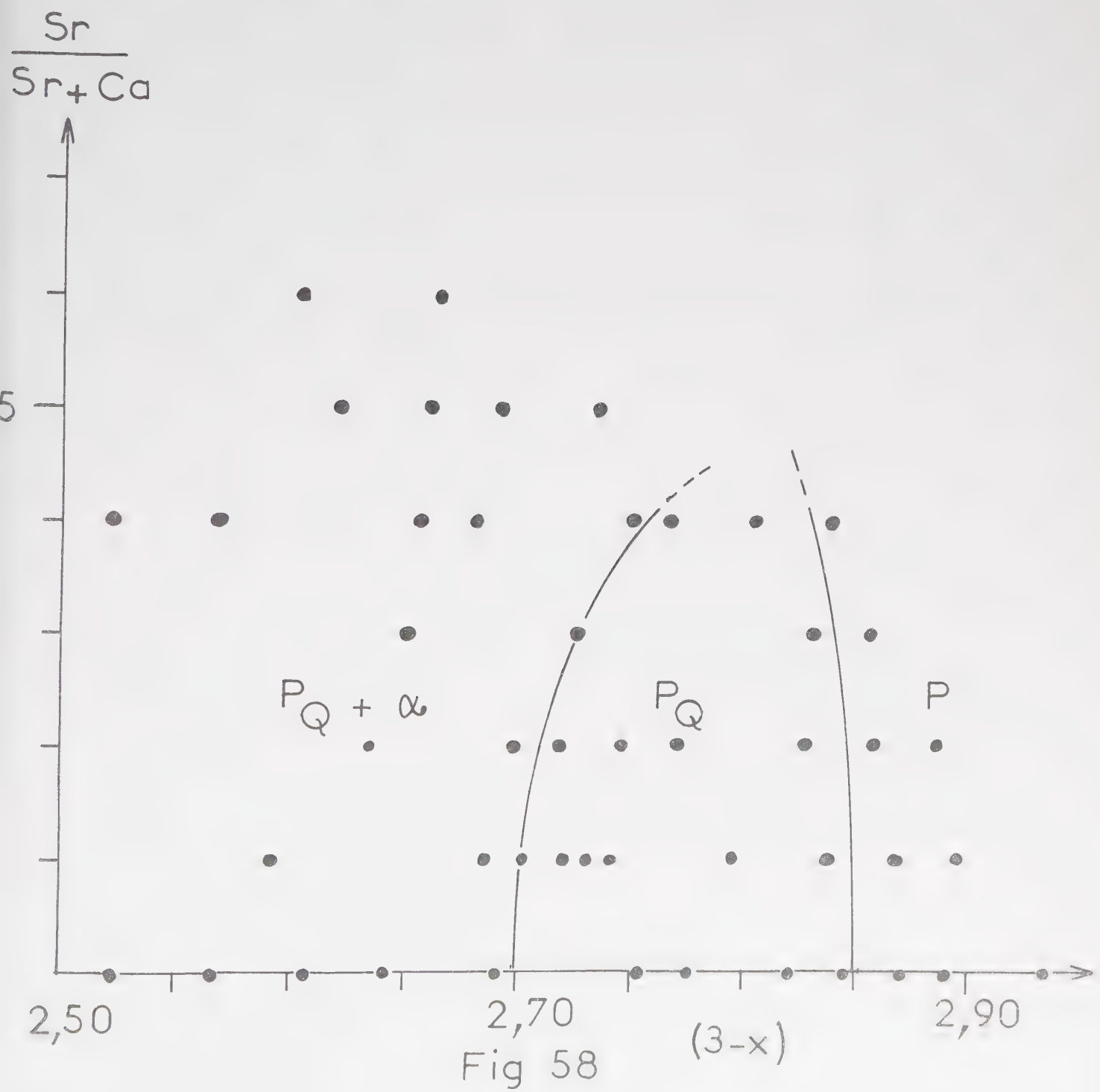




$$a \quad 3-x = 2,91$$

$$b \quad 3-x = 2,87$$





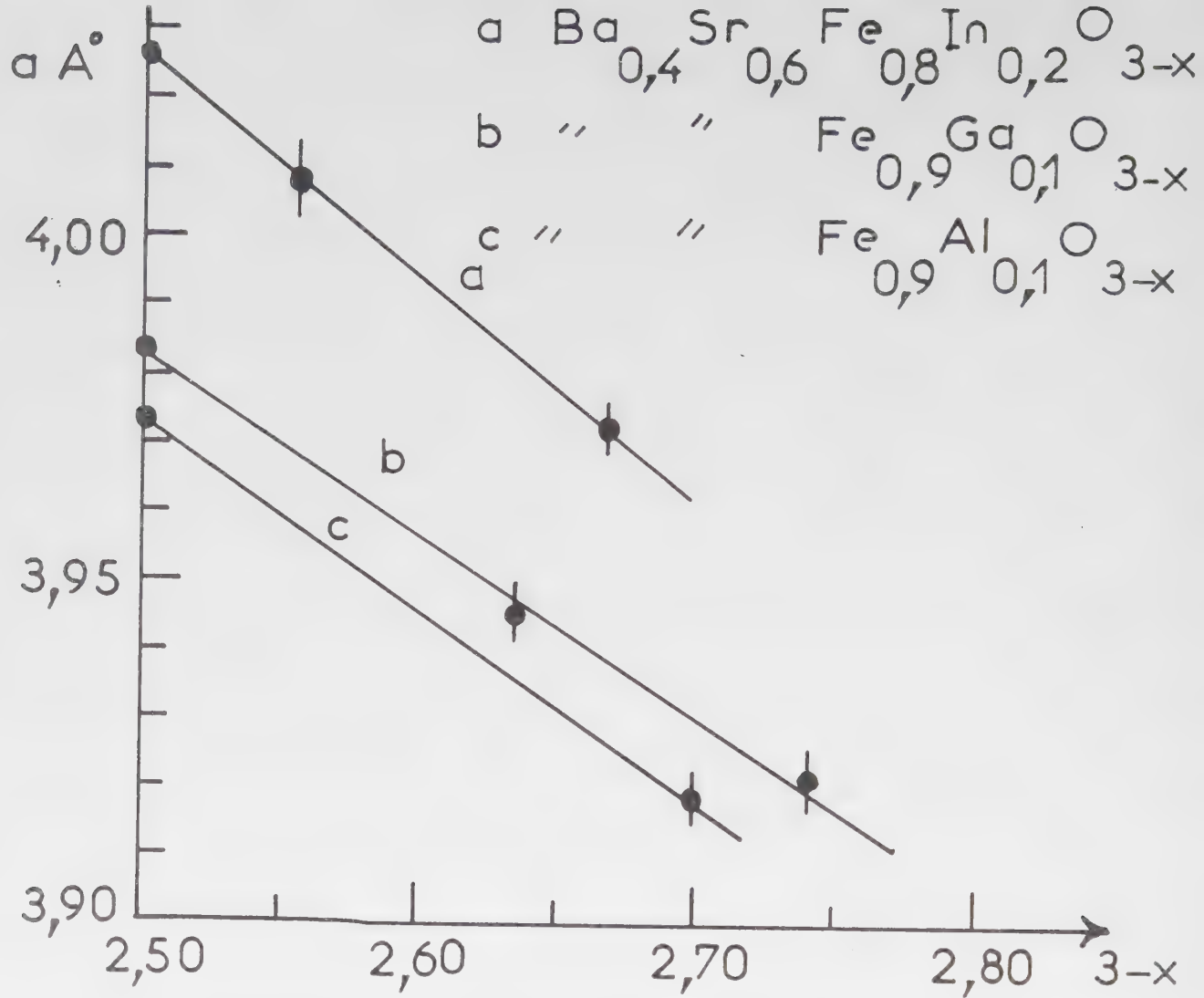


Fig 60

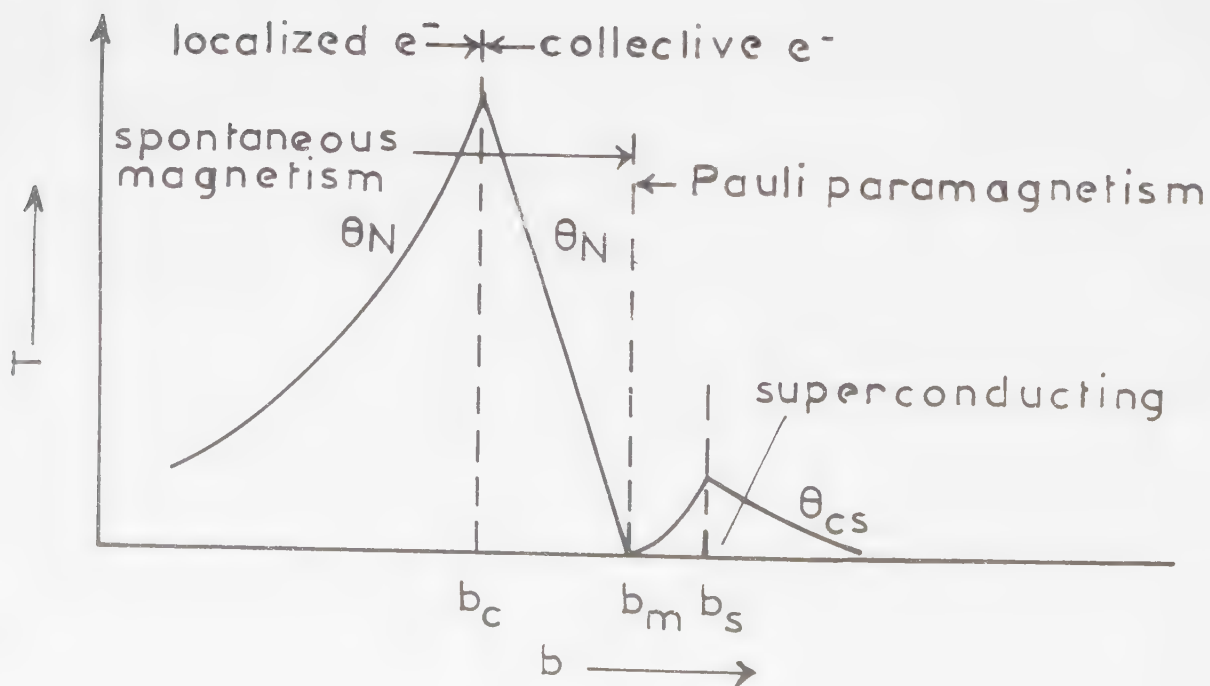


Fig 59

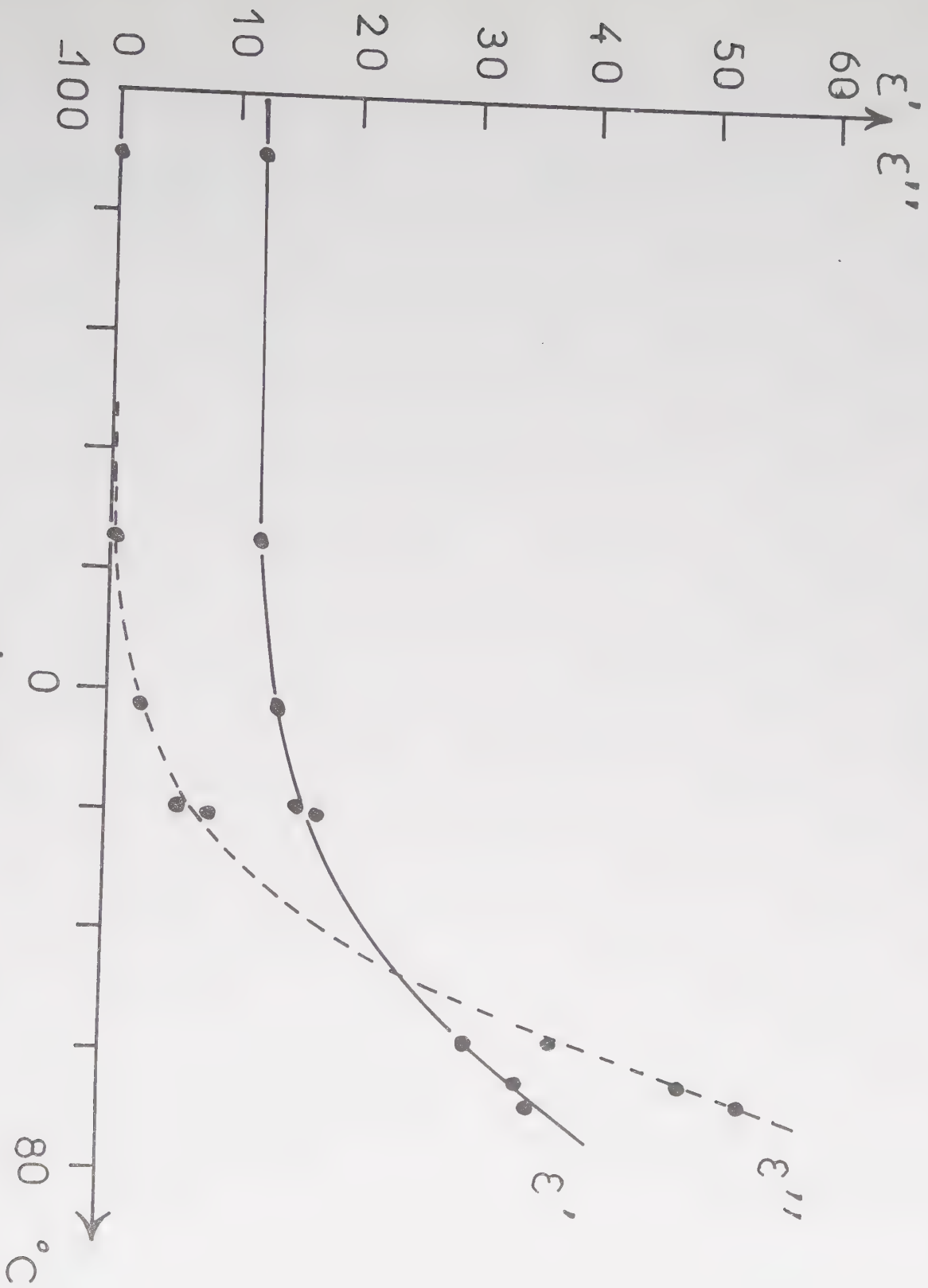


Fig 61

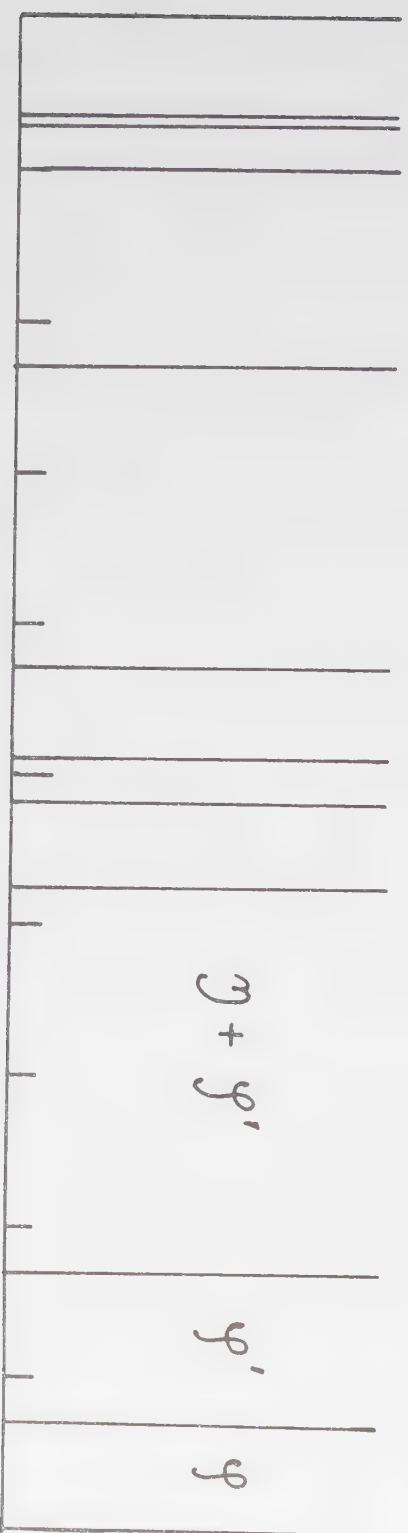
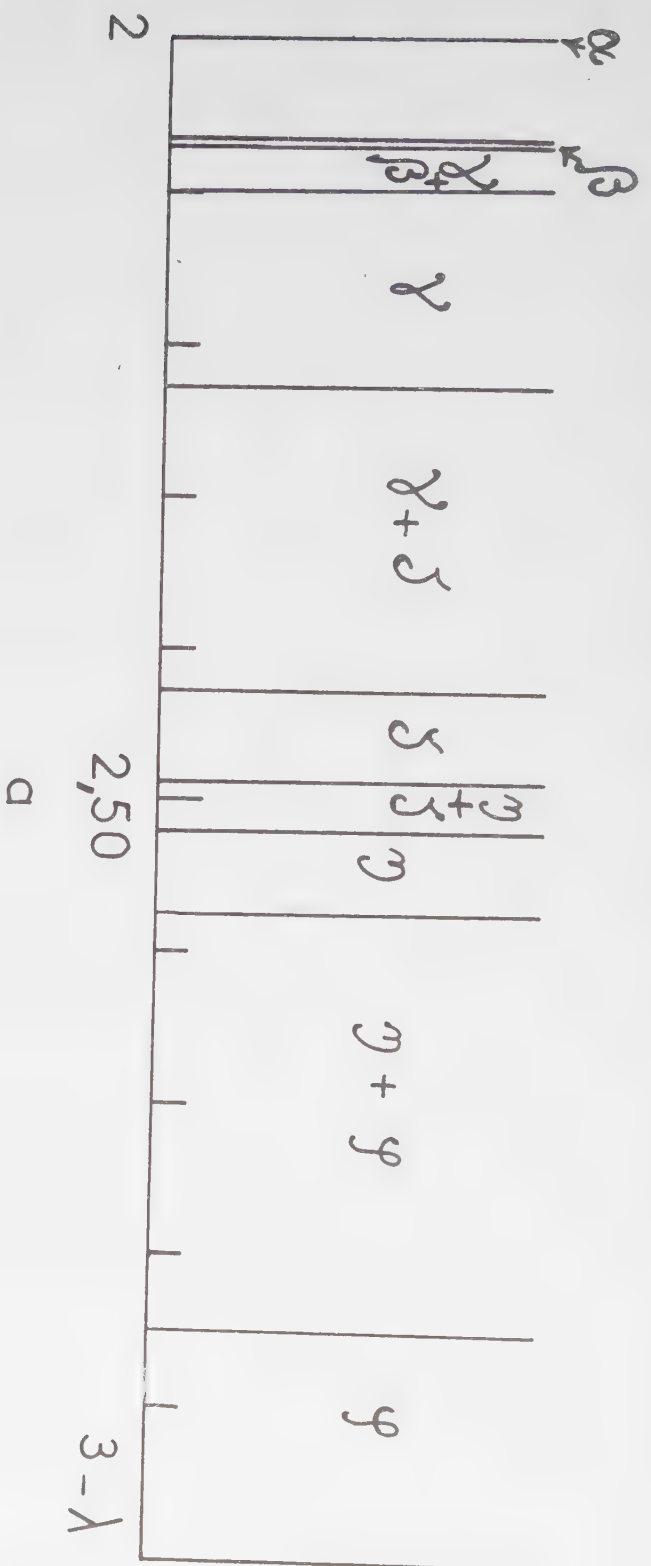


Fig62

log R

1,5

1

2,53

2,35

2,81

2,98

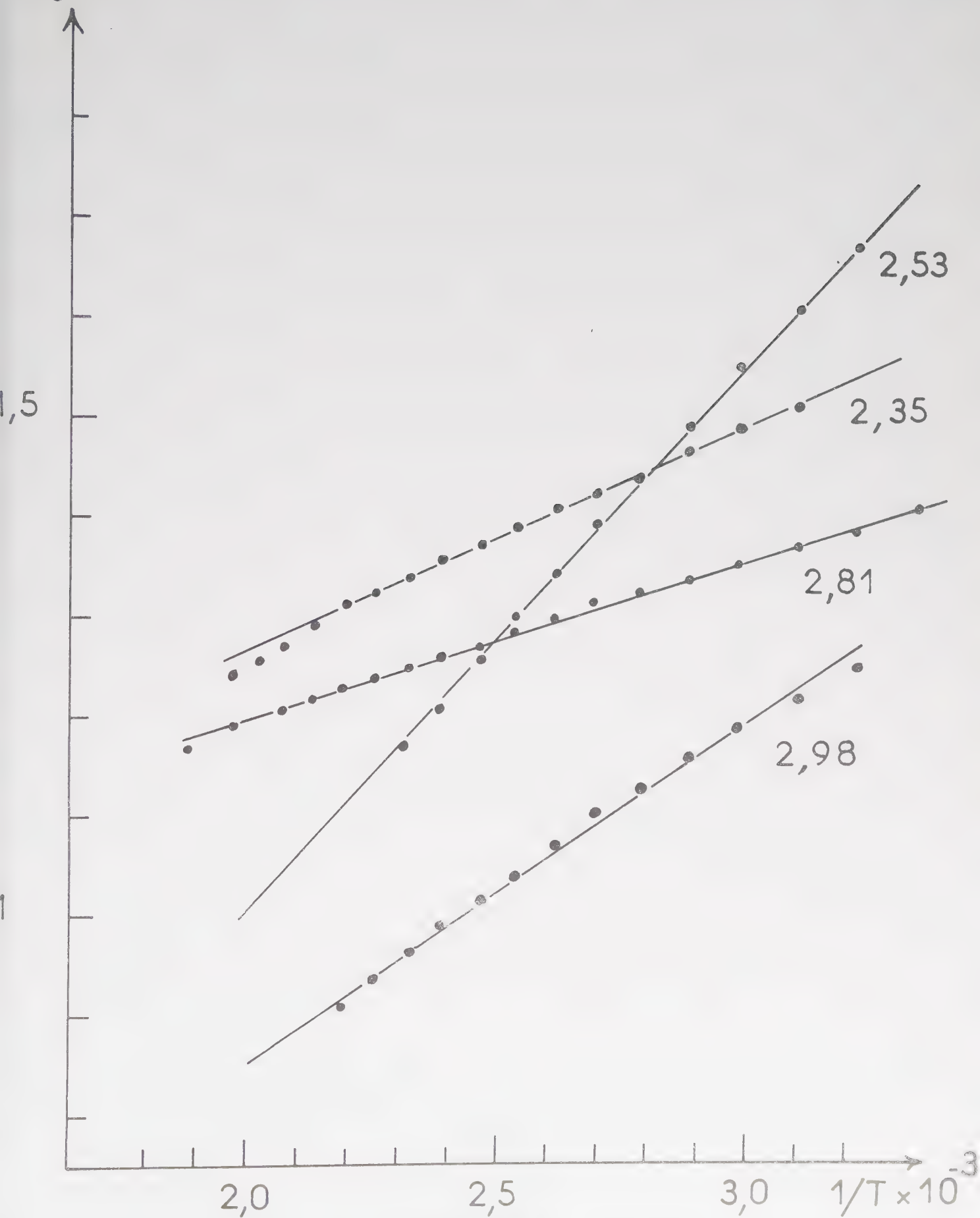
2,0

2,5

3,0

$1/T \times 10^{-3}$

Fig 63



$E(\text{eV})$

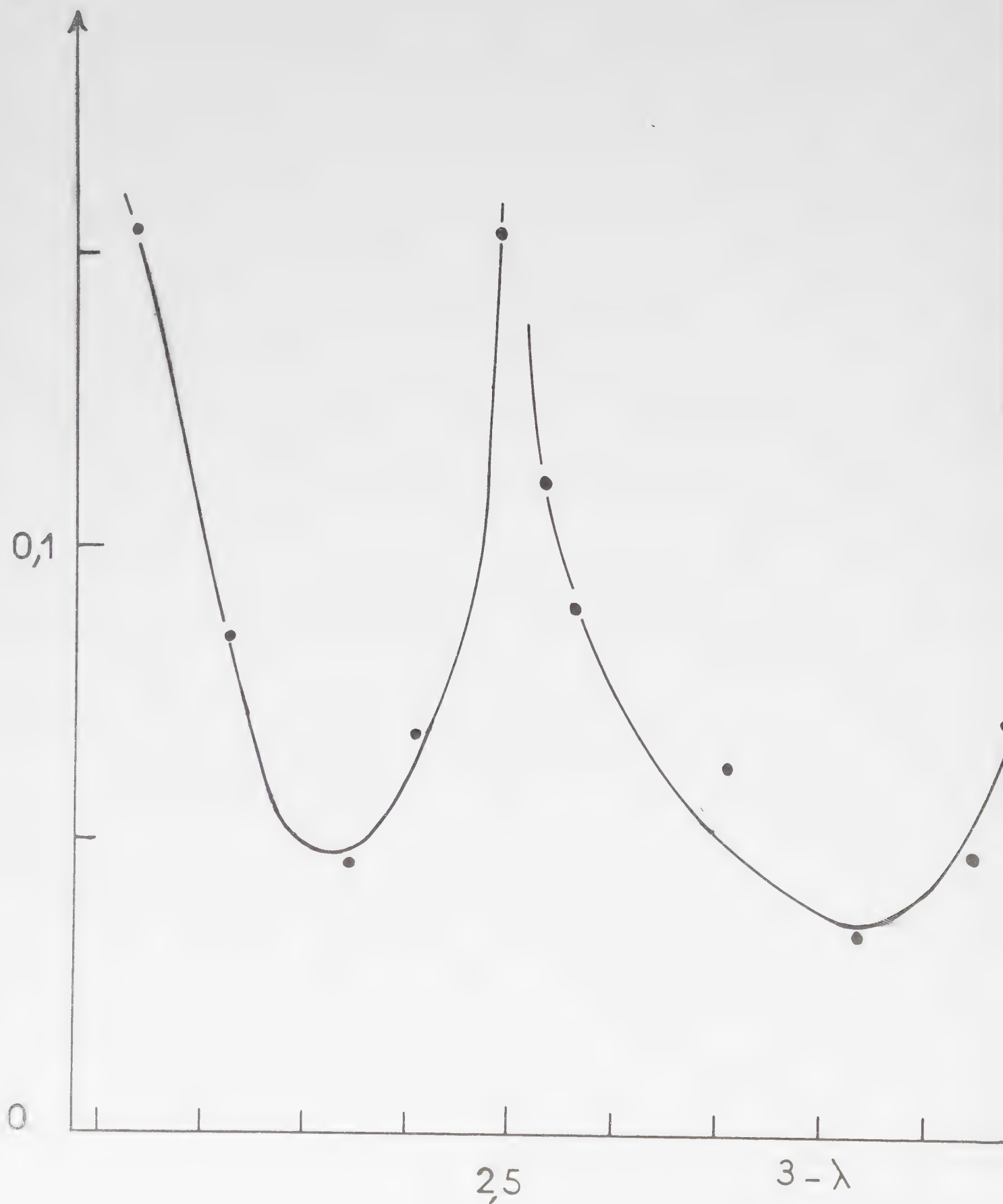


Fig 64

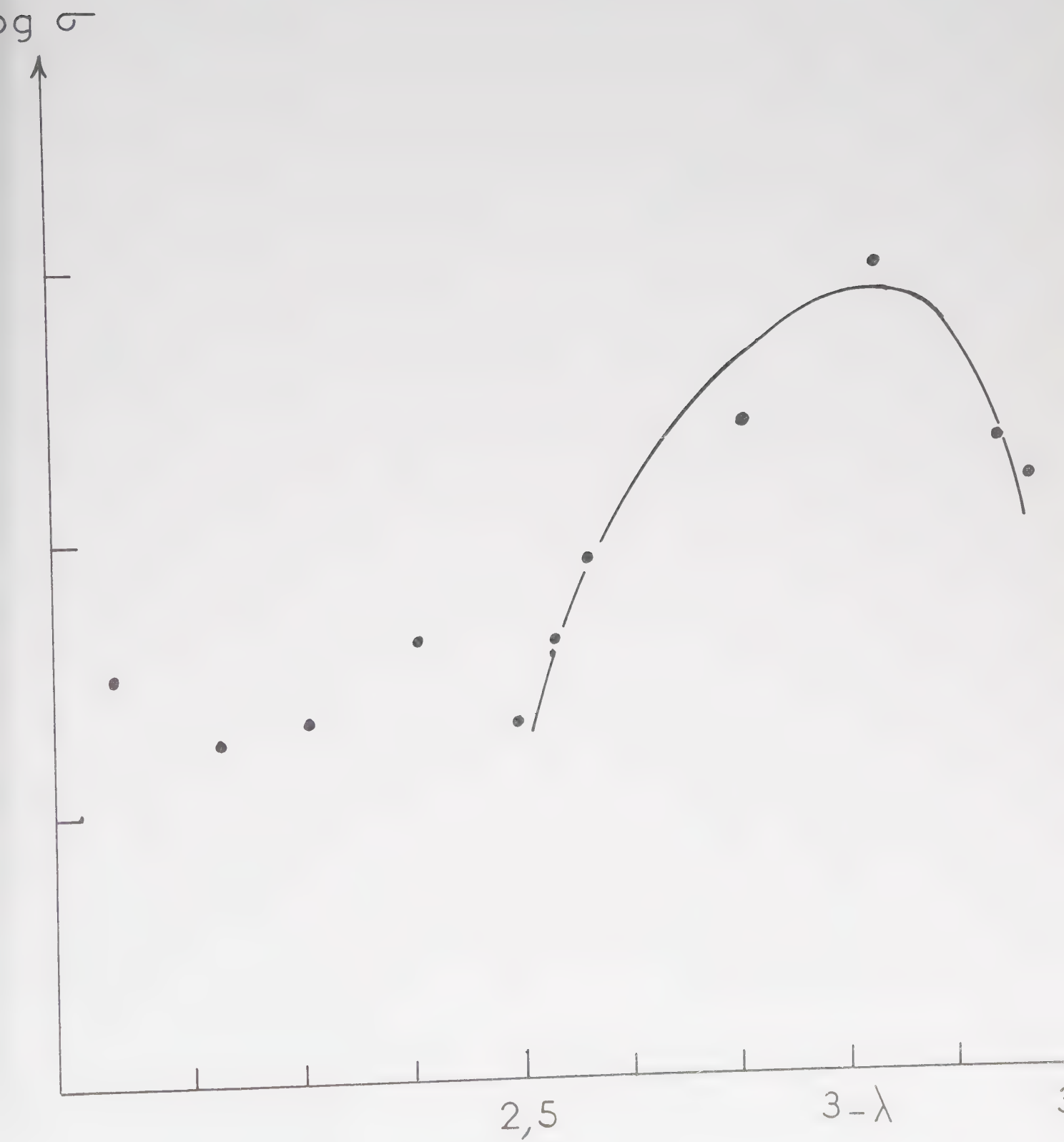


Fig 65

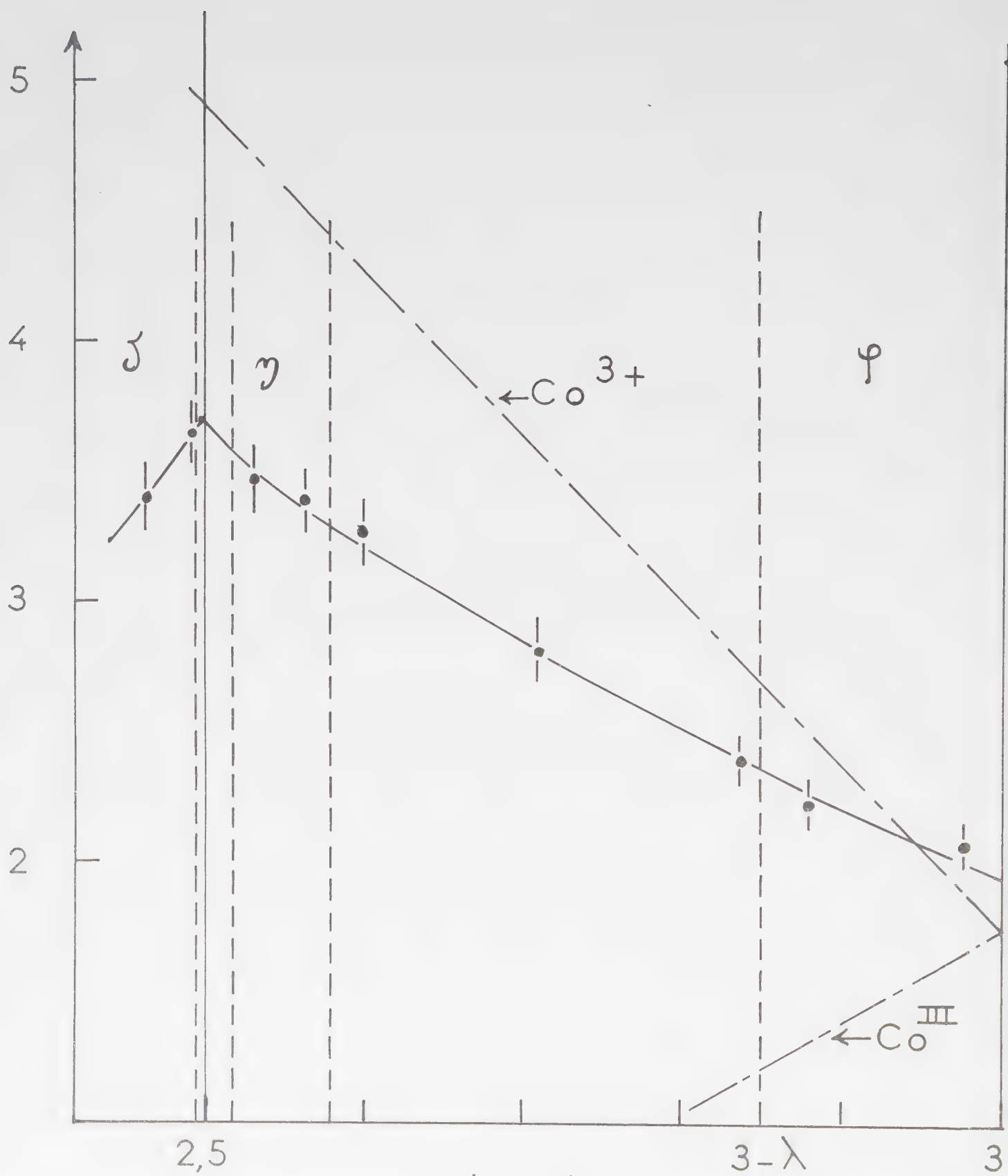


Fig 66

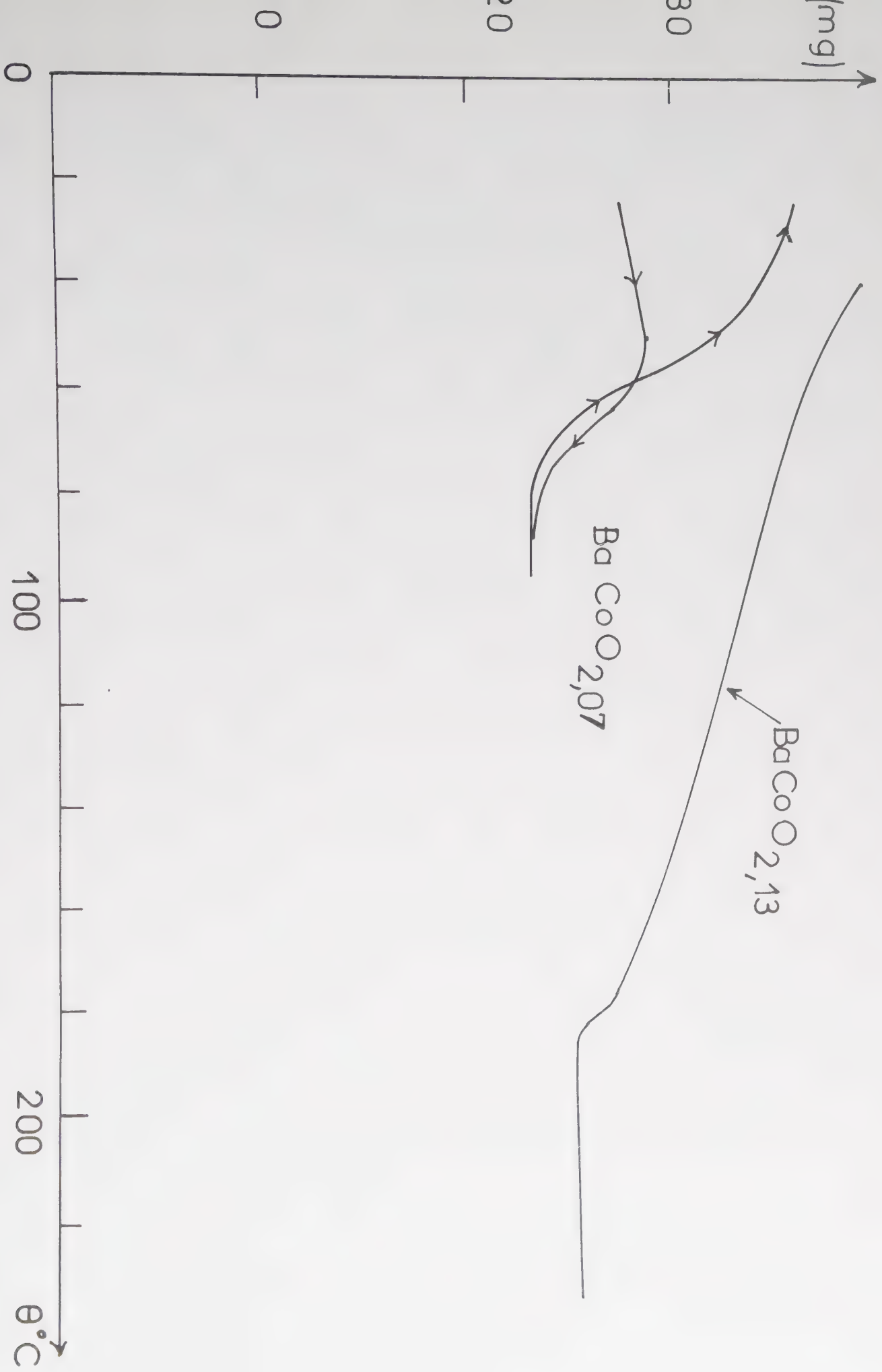
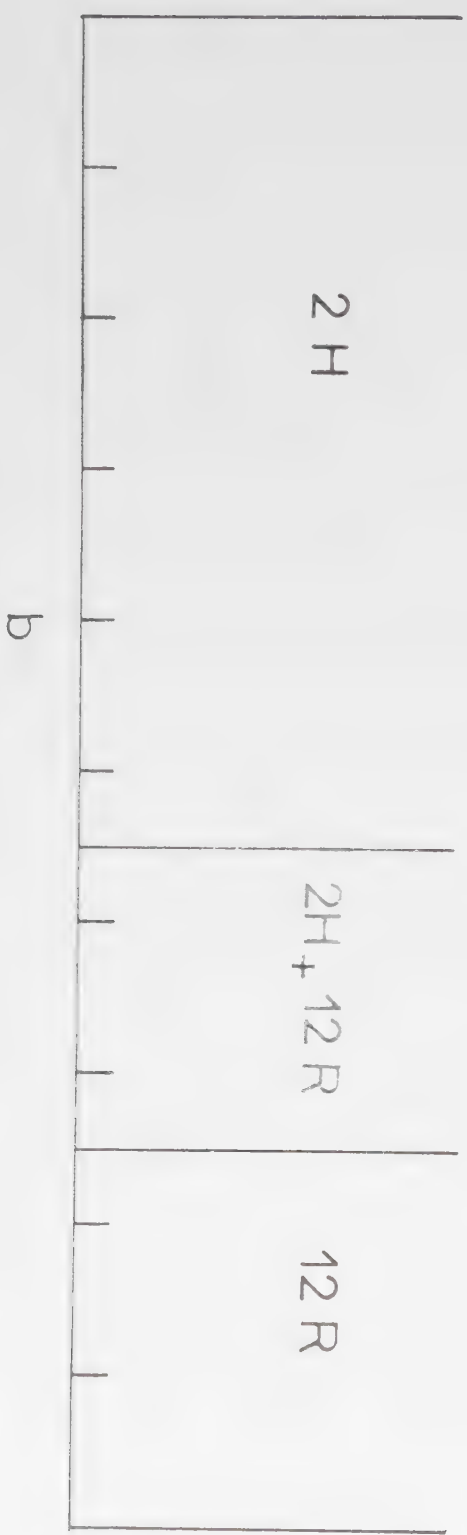
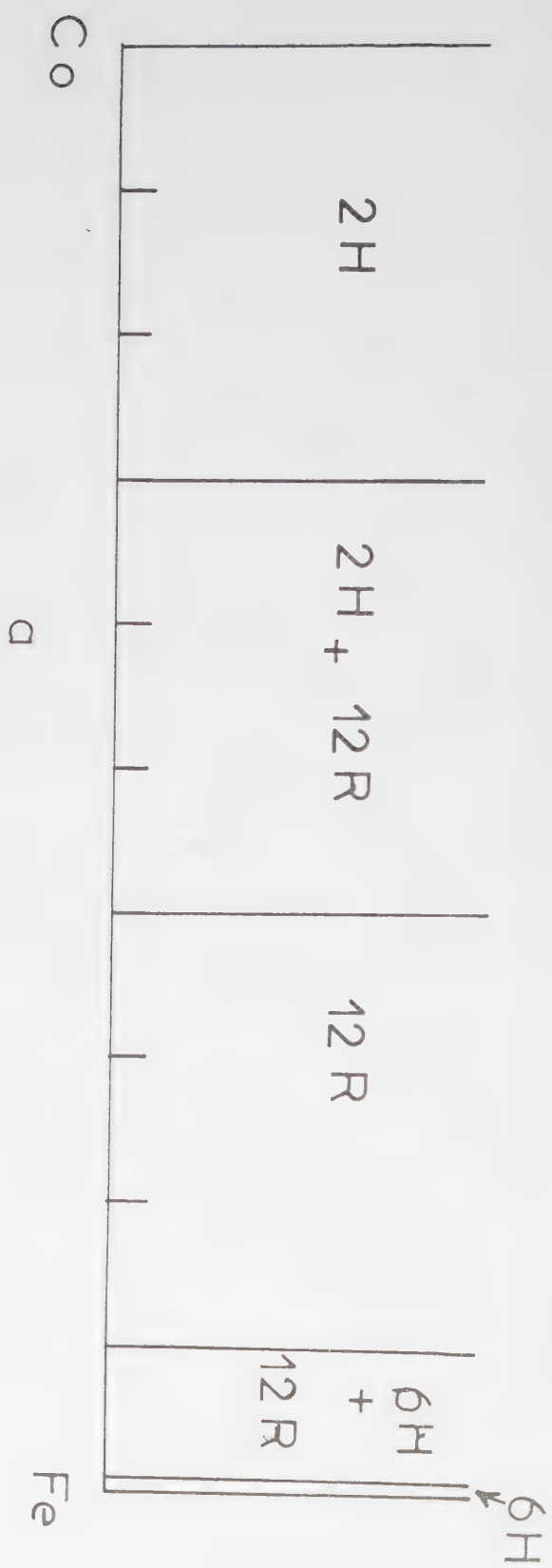


Fig 67



b
Fig 68

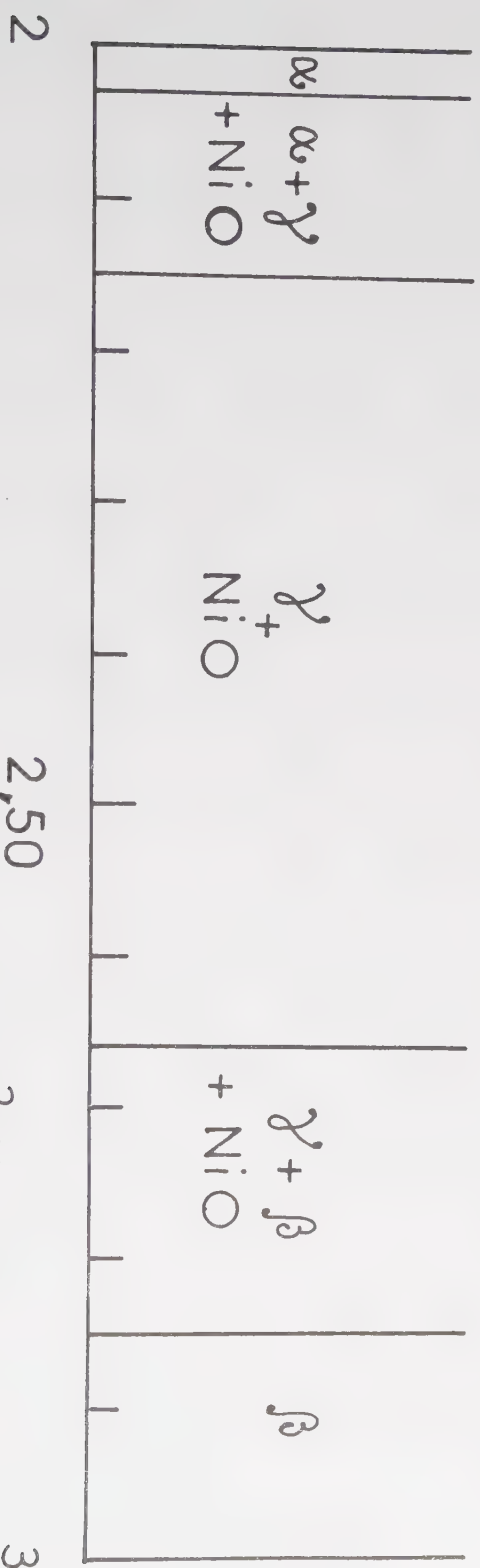


Fig 69

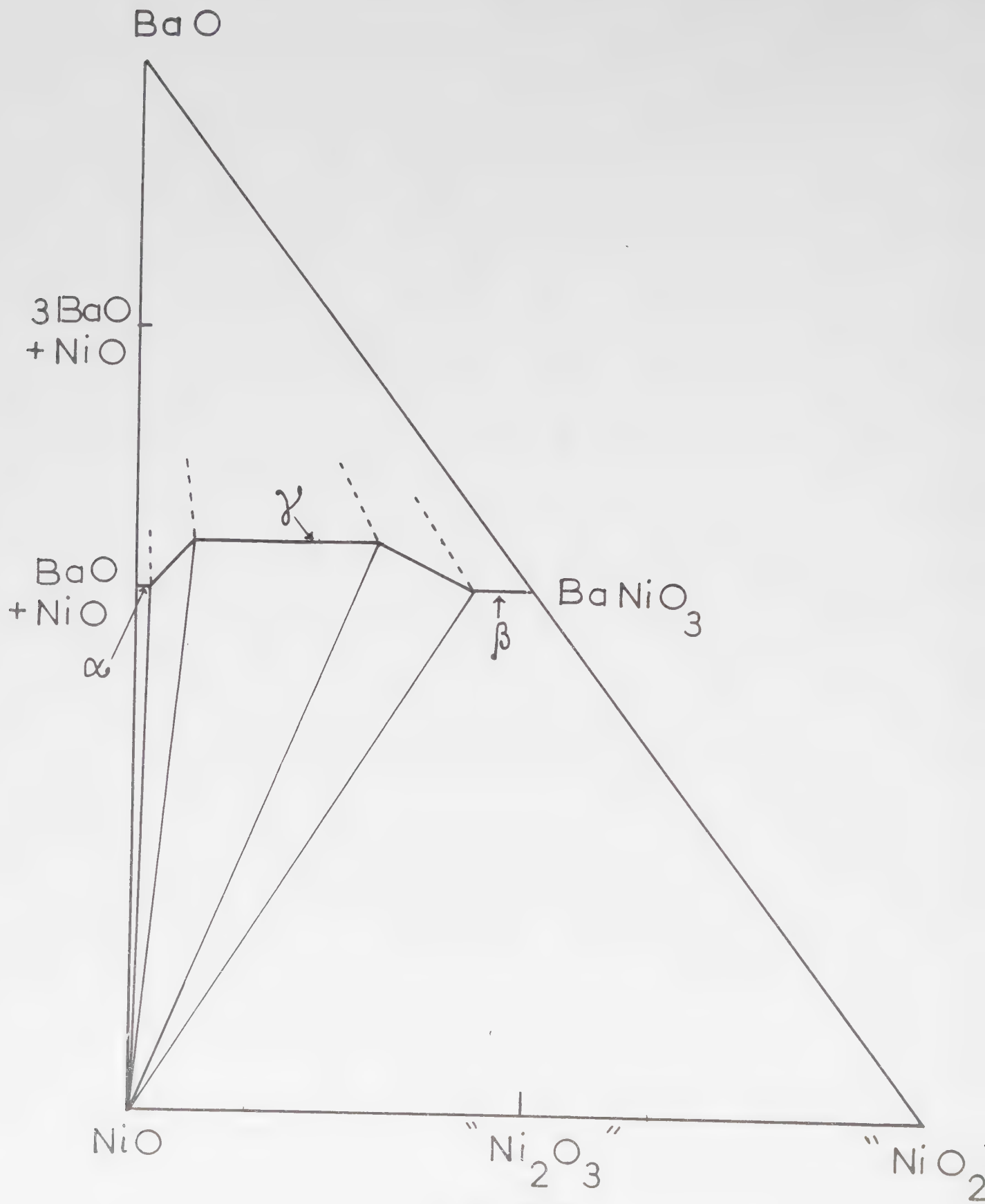


Fig 70

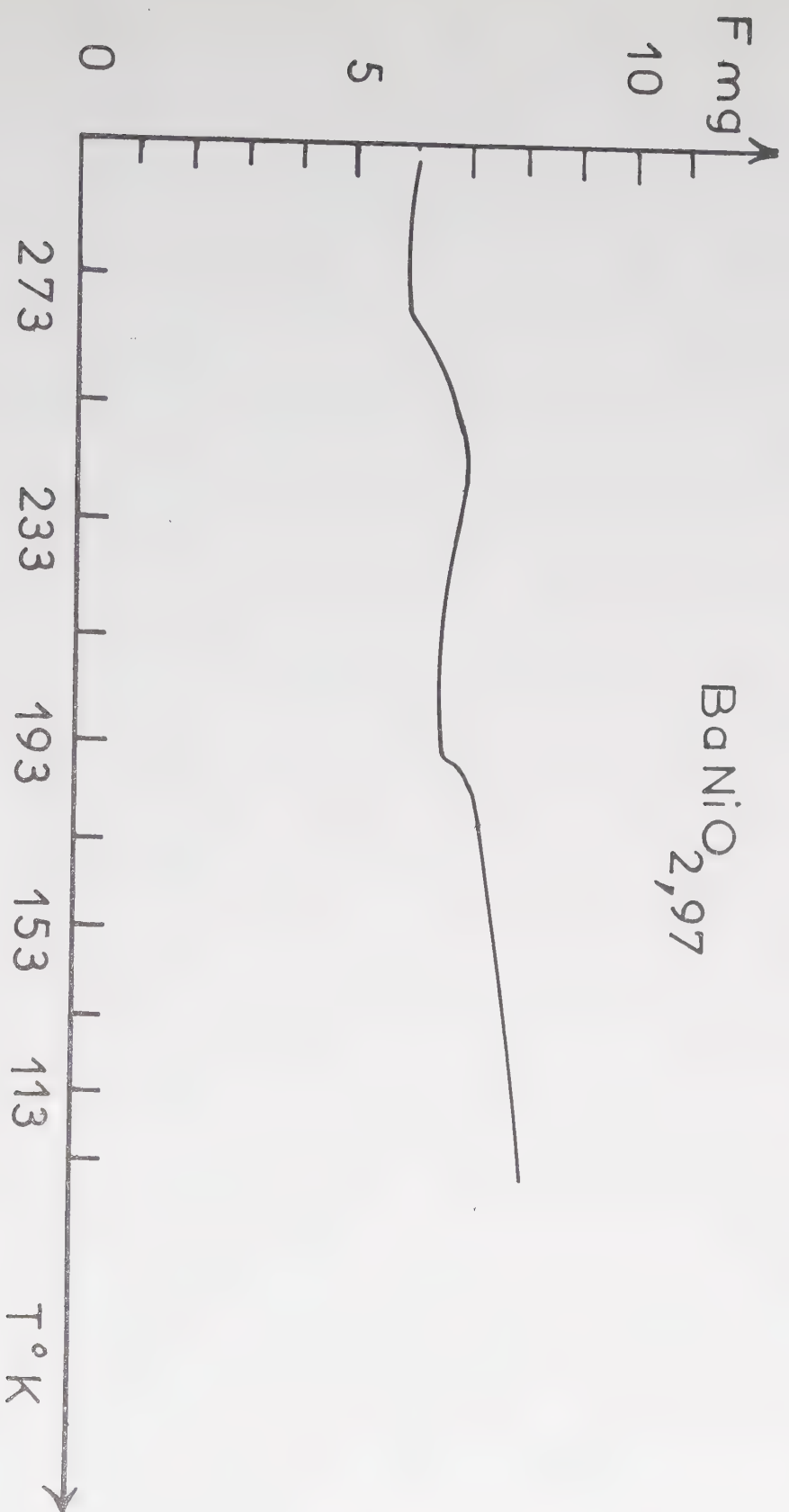


Fig 71

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. WARD, J.D. STRUTHERS
J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 3090-91.
- (2) G. DEMOISSON
Diplôme d'Etudes Supérieures, Nancy, 1960.
- (3) G. CHARLOT
Analyse Quantitative Minérale
- (4) R. SCHOLDER, H. BUNSEN
Z. Anorg. Allg. Chem., 1955, 282, 268-79.
- (5) R. SCHOLDER
Angew Chem., 1953, 65, 240-41.
- (6) R. SCHOLDER
Z. Electro., 1953, 56, 879-82.
- (7) R. SCHOLDER
Angew Chem., 1954, 66, 465-67.
- (8) R. SCHOLDER, F. KINDERVATER et W. ZEISS
Z. Anorg. Allg. Chem., 1956, 283, 338-42.
- (9) B.E. GUSHEE, L. KATZ et R. WARD
J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5601-3.
- (10) H.J. VAN HOOK
J. Phys. Chem., 1964, 68, 3786-89.
- (11) J.B. MAC CHESNEY, J.F. POTTER, R.C. SHERWOOD et H.J. WILLIAMS
J. Chem. Phys., 1965, 43, 3317.
- (12) J.B. MAC CHESNEY, P.K. GALLAGHER et D.N.E. BUCHANAN
J. Chem. Phys., 1965, 43, 516-20.
- (13) S. MORI
J. Amer. Ceram. Soc., 1966, 49, 600-605.
- (14) P.K. GALLAGHER
Inorg. Chem., 1965, 4, 965-70.

- (15) J. FRANKUCHEN, R. WARD et H. ERCHAK
J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 2085.
- (16) W. MALINOFSKY et H. KEDES DY
J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 3090.
- (17) S.W. DERBYSHIRE, A.C. FRAKER et H.H. STADELMAIER
Acta. Cryst., 1961, 14, 1293.
- (18) T. NEGAS
J. Res. Nat. Bur. Standards, 1969, 73 A, 425.
- (19) S. MORI
J. Phys. Soc. Japan, 1970, 28, 44-50.
- (20) J.M. LECUIRE et G. DEMOISSON
A publier
- (21) N. TANNIERES
D.E.A., NANCY, 1971.
- (22) M. ZANNE
D.E.A., NANCY, 1966.
- (23) E.F. BERTAUT, P. BLUM et A. SAGNIERES
C.R. Acad. Sci., 1957, 225, 2944.
- (24) A. HARDY,
Acta Cryst., 1962, 15, 179.
- (25) Y. SYONO et S. AKIMOTO
J. Phys. Soc. Japan, 1969, 26, 993.
- (26) T. NEGAS
J. Solid State Chem., 1970, 1, 409.
- (27) B.L. CHAMBERLAND
Inorg. Chem., 1969, 8, 286.
- (28) J.B. GOODENOUGH
Landolt Bornstein Groupe 3, Volume 4, p. 134
J.M. LONGO
Mat. Res. Bull., 1968, 3, 687.
- (29) L. KATZ et R. WARD
Inorg. Chem., 1964, 3, 205.
- (30) R. HEIKES et W. URE
Thermoelectricity, Interscience Publishers, New York, 1961.

- (31) G.H. JONKER et S. VAN HOUTEN
Halbleiter Problème VI, p. 118,
- (32) R. HEIKES et W.D. JOHNSTON
J. Chem. Phys., 1957, 26, 582.
- (33) P. DULLENKOPF et H.P.J. WIJN
Z. Angew. Phys., 1969, 26, 22.
- (34) J.B. GOODENOUGH
Magnetism and the Chemical Bond, Interscience, New York, 1963.
- (35) J.P. SUCHET
Mater. Res. Bull., 1967, 2, 547.
- (36) G.H. JONKER
Philips Res. Repts, 1969, 24, 1-14.
- (37) A.R. HUTSON
Semiconductors, Ed. Hannay, 1959, p. 546.
- (38) A. HERPIN
Théorie du Magnétisme, Bibliothèque des Sciences et T. N. Saclay 1968.
- (39) J.B. MAC CHESNEY, R.C. SHERWOOD et J.F. POTTER
J. Chem. Phys., 1965, 43, 1907-13.
- (40) T.R. CLEVINGER
J. Amer. Ceram. Soc., 1963, 46, 207.
- (41) C. BRISI
Rec. Sci., 1954, 24, 1856.
- (42) R. GUILLIEN
Les semi-conducteurs et leurs applications
- (43) C. BRISI
Ann. Chim., 1955, 45, 431-38.
- (44) S. STRAUSS, J. FRANKUCHEN et R. WARD
J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 5084-36.
- (45) B.E. GUSHEE, L. KATZ et R. WARD
J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, 5601-3.
- (46) J.J. LANDER et L.A. WOOTEN
J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 2452-4.
- (47) M. VILTANGE
Anal. Chim. Acta, 1971, 53, 169-72.

- (48) H. KRISCHNER, K. TORKAR et B.O. KOLBESEN
J. Sol. St. Chem., 1971, 3, 349-57.
- (49) J.J. LANDER
Acta Cryst., 1951, 4, 148-56.
- (50) J.B. GOODENOUGH et J.M. LONGO
Landolt Bornstein, Groupe 3, 4, 134 (1970) Springer Verlag -
Berlin - New York
- (51) F. KANAMARU, H. MIYAMOTO, Y. MIMURA et K. KOIZUMI
Mat. Res. Bul., 1970, 5, 257-62.
- (52) L. LAPLUME
L'Onde Electrique, 1955, 35, 113.
- (53) U. SPITSBERGEN
Acta Cryst., 1960, 13, 197.
- (54) M. TROMEL et J. HAUCK
Zeit. Anorg. Allg. Chem., 1970, 373, 8-14.
- (55) L.M. CORLISS, J.M. HASTINGS, W. KUNNMANN et E. BANKS
Acta Cryst., 1966, 21, Suppl. A 95.
- (56) FRIEDMAN, H. SHAKED et S.H. TRIKMAN
Phys. Letters, 1967, 25 A, 9.
- (57) J. TAKEDA, YAMGUCHI et S. TOMIYOSHI
J. Phys. Soc. Japan, 1968, 24, 446.
- (58) B.O. SCHMITZ-DUMONT et E. SCHMITZ
Z. Anorg. Chem., 1944, 252, 329.

NOM DE L'ETUDIANT : ZANNE Michel

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 20 Mars 1972

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I



J.R. HELLUY

